

MONATSHEFTE  
FÜR  
C H E M I E

UND  
VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

---

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN  
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

XXXI. BAND.

JAHRGANG 1910.

---

WIEN, 1910.  
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

---

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,  
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,  
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.



ROYALTY

CHIEF

THE

OF THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

a

## Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
<b>Mossler G.</b> , Über die Einwirkung von Bromcyan auf Brucin und Strychnin . . . . .	1
<b>Flaschner O. und Rankin I. G.</b> , Die Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme: Substituierte Benzoesäuren und Wasser. (Mit 13 Textfiguren) . . . . .	23
<b>Pribram B. O.</b> , Über eine Modifikation bei der Fischer'schen Estermethode	51
<b>Felix A. und Friedlaender P.</b> , Über indigoide Farbstoffe. (VI. Mitteilung: Aliphatisch-aromatische Verbindungen.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	55
<b>Pfannl M.</b> , Über den Verlauf der Hydrolyse von Proteinen mit wässriger oder mit alkoholischer Salzsäure . . . . .	81
<b>Knöpfer G.</b> , Gegenseitige Umsetzung von Semicarbazonen und Phenylhydrazonen . . . . .	87
<b>Komnenos T.</b> , Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle . . . . .	111
<b>Zangerle J.</b> , Über Naphtindolinbasen . . . . .	123
<b>Komnenos T.</b> , Über einen neuen synthetischen Übergang von der Fettreihe in die aromatische. (Vorläufige Mitteilung) . . . . .	135
<b>Skraup Zd. H. und Krause E.</b> , Partielle Hydrolyse von Proteinen durch Schwefelsäure . . . . .	143
<b>Skraup Zd. H. und Krause E.</b> , Über partielle Hydrolyse von Casein . . . . .	149
<b>Kremann R.</b> , Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt in saurer und alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	165
<b>Franke A. und Hankam O.</b> , Die Einwirkung von Natriummalonester auf 1,10-Dibromdekan . . . . .	177
<b>Späth E.</b> , Über den Einfluß der Orthosubstitution bei der Bildung der Aldehyddiacetate . . . . .	191
<b>Kremann R. und Brassert W.</b> , Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	195
— und <b>Hofmeier F.</b> , Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und 2,4-Dinitrophenol. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	201
— Über die Energieänderungen binärer Systeme I. (Zur Beständigkeit der Verbindung Phenol-Anilin im flüssigen Zustande.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	203
— Zur Theorie der Äthylenbildung. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	211

a\*

## IV

	Seite
<b>Bamberger M. und Krüse K.</b> , Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (II. Mitteilung.) (Mit 4 Textfiguren) . . .	221
<b>Kremann R.</b> , Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	245
— Zur Kenntnis quaternärer und quinternärer Systeme. Das System Alkohol, Äther, Wasser, Schwefelsäure, Äthylschwefelsäure bei 0°. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	275
<b>Morgenstern O.</b> , Über Verbindungen der 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen . . . . .	285
<b>Kirpal A.</b> , Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsäuren. (II. Mitteilung) . . . . .	295
<b>Pfannl M.</b> , Über den Austausch der Alkyle bei den Estern organischer Säuren . . . . .	301
<b>Doelter C. und Sirk H.</b> , Beitrag zur Radioaktivität der Minerale. (I. Mitteilung) . . . . .	319
<b>Mossler G.</b> , Über die Bildung von Aminperoxyden bei Brucin und Strychnin . . . . .	329
<b>Schmidt M., v.</b> , Zur Kenntnis der Korksubstanz. (III. Mitteilung) . . . .	347
<b>Haiser F. und Wenzel F.</b> , Über Karnin und Inosinsäure. (IV. Mitteilung)	357
<b>Skraup Zd. H. und Priglinger J.</b> , Eine Bildungsweise von Dimethylpyron . . . . .	363
<b>Seer Chr. und Weitzenböck R.</b> , Über acylierte Aminoanthrachinone und Anthrachinonmerkaptane und ihr Verhalten zur pflanzlichen Faser	371
— und <b>Weitzenböck R.</b> , Über die Einwirkung von Benzylchlorid und Monochloressigsäure auf Aminoanthrachinone . . . . .	379
<b>Bolland A.</b> , Mikrochemische Studien. (IV. Teil) . . . . .	387
<b>Komnenos T.</b> , Über die beim Alkylersatz im Äthylmalonat entstehenden Nebenprodukte . . . . .	421
<b>Goldschmiedt G. und Zerner E.</b> , Über das Scutellarin . . . . .	439
<b>Doelter C.</b> , Die Elektrizitätsleitung in Krystallen bei hohen Temperaturen. (Mit 18 Textfiguren) . . . . .	493
<b>Faltis F.</b> , Über die Konstitution des Berberins sowie über einige Abkömmlinge desselben . . . . .	557
<b>Suida H. jun.</b> , Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids . . . . .	583
<b>Zellner J.</b> , Zur Chemie der höheren Pilze. V. Mitteilung: Über den Maisbrand ( <i>Ustilago Maydis</i> Tulasne) . . . . .	617
— Zur Chemie der höheren Pilze. VI. Mitteilung: Chemische Beziehungen zwischen höheren parasitischen Pilzen und ihrem Substrat . . . . .	635
<b>Dollinger J.</b> , Additionsverbindungen gewisser aromatischer Amine mit Phenolen . . . . .	643
<b>Sigmund W.</b> , Über ein äskulinspaltendes Enzym und über ein fettspaltendes Enzym in <i>Aesculus Hippocastanum</i> L. . . . .	657



	Seite
<b>Kremann R.</b> , Zur Kinetik der Äthylätherbildung aus Alkohol und Äthylschwefelsäure. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	671
<b>Kommenos T.</b> , Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetessigester . . . . .	687
<b>Pollak J. und Tucaković R.</b> , Über symmetrische Trithiophenole . . . . .	695
<b>Wegscheider R. und Klemenc A.</b> , Über die Nitrierung der Hemipinsäure und ihrer Ester. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	709
<b>Kohn M.</b> , Entstehung von <i>o</i> -Nitrotoluol aus dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol . . . . .	745
— Eine neue Gruppe substituierter Dioxindole . . . . .	747
<b>Skraup Zd. H., Krause E. und Biehler A., v.</b> , Über den kapillaren Aufstieg von Säuren . . . . .	753
<b>Morgenstern O. und Zerner E.</b> , Versuche zur Synthese des 1, 5-Diaminopentanol 3 . . . . .	777
<b>Dafert F. W. und Miklauz R.</b> , Notiz über antike Glasspiegel . . . . .	781
<b>Andreasch R.</b> , Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte. (X. Mitteilung) . . . . .	785
<b>Zerner E.</b> , Notiz über Benzoylloxanthon . . . . .	797
<b>Herzig J.</b> , Über Galloflavin. VI. Mitteilung über Laktonfarbstoffe . . . . .	799
— und <b>Schmidinger F.</b> , Über Kondensationsprodukte der Di- und Trimethyläthergallussäure. VII. Mitteilung über Laktonfarbstoffe . . . . .	819
— und <b>Erthal Br.</b> , Notiz über die Darstellung des Hexa- und Penta-methylphloroglucins . . . . .	827
<b>Wagner K. L. und Zerner E.</b> , Das binäre System Pyridin-Rhodankalium. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	833
<b>Kremann R.</b> , Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (IV. Mitteilung.) Phenol und methylierte Harnstoffe. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	843
— Über die binären Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Nitroaniline. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	855
<b>Langstein E.</b> , Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Pyrens . . . . .	861
<b>Beutel E.</b> , Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium . . . . .	871
— Über die Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür und Goldhydroxyd . . . . .	883
— Über die Löslichkeit fein verteilten Goldes in Ferrocyankaliumlösungen . . . . .	887
<b>Antulich O.</b> , Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte. (IX. Mitteilung) . . . . .	891
<b>Zmerzlikar F.</b> , Über die Konstitution des $\alpha$ -Pyrokresols . . . . .	897
<b>Wolf H.</b> , Über Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden . . . . .	903
<b>Friedl P.</b> , Über 2-3-Oxynaphtoesäure und deren Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd . . . . .	917

# VI

	Seite
<b>Meyer H. und Hub A.</b> , Zur Kenntnis der aromatischen Fluorverbindungen und über die Bestimmung des Fluors in denselben . . . . .	933
<b>Lux P.</b> , Weitere Versuche über das Reten . . . . .	939
<b>Jaroschy St.</b> , Über die Bildung von Acylderivaten des Phenylhydrazins in wässriger Lösung. (Mit 14 Textfiguren) . . . . .	951
<b>Kirpal A.</b> , Über Betainbildung und sterische Hinderung . . . . .	969
<b>Dafert F. W. und Miklauz R.</b> , Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium. (I. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	981
<b>Wegscheider R. und Späth E.</b> , Über Abkömmlinge des Aldols und Krotonaldehyds . . . . .	997
<b>Kremann R.</b> , Berichtigung zu meiner Arbeit: »Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure« . . . . .	1031
<b>Skraup Zd. H. und Böttcher B.</b> , Über die Methylierung von Gelatine . . . . .	1035
<b>Kremann R. und Neumann H.</b> , Zur Kinetik der Bildung von Methylschwefelsäure und Dimethyläther . . . . .	1051
<b>Doelter C. und Sirk H.</b> , Über den verschiedenen Einfluß der $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen auf die Farben fester Körper. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	1057
<b>Skraup Zd. H., Biehler A. v., Lang R., Philippi E. und Priglinger J.</b> , Über den kapillaren Aufstieg von Salzen. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	1067
<b>Auer v. Welsbach C.</b> , Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. VI. Über die chemische Untersuchung der Actinium enthaltenden Rückstände der Radiumgewinnung. (I. Teil) . . . . .	1159
<b>Richards T. W. und Hönigschmid O.</b> , Revision des Atomgewichtes des Calciums. I. Die Analyse des Calciumbromids . . . . .	1203
<b>Meyer H. und Eckert A.</b> , Über das fette Öl und das Wachs der Kaffeebohnen . . . . .	1227
<b>Wegscheider R., Perndanner H. F. und Auspitzer O.</b> , Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIII. Abhandlung: Über Trimellithsäure . . . . .	1253
<b>Murmann E.</b> , Über einige Derivate des $\alpha$ -Phenylchinolins. II . . . . .	1303



# Über die Einwirkung von Bromcyan auf Brucin und Strychnin

von

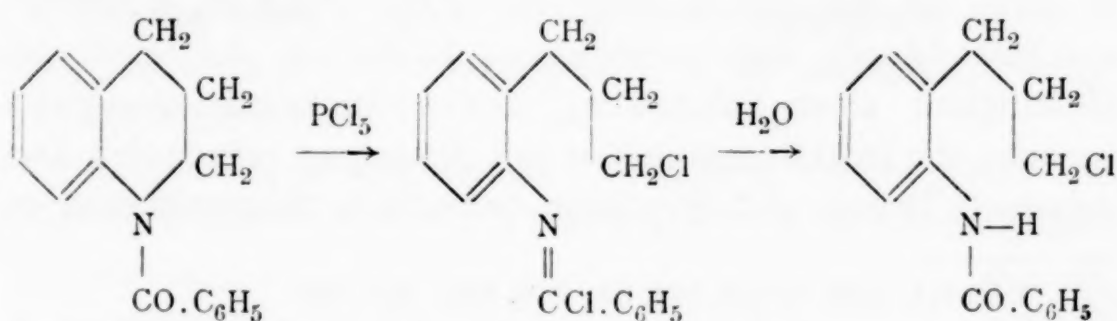
Dr. Gustav Mossler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Allg. österr. Apothekervereines.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1909.)

Vor einiger Zeit hat J. v. Braun zwei Methoden zur Aufspaltung stickstoffhaltiger Ringe veröffentlicht, deren Anwendung bei den Alkaloiden Brucin und Strychnin eine Aufspaltung des Moleküls und damit die Grundlage für weitere Abbauprobversuche möglich erscheinen ließ.

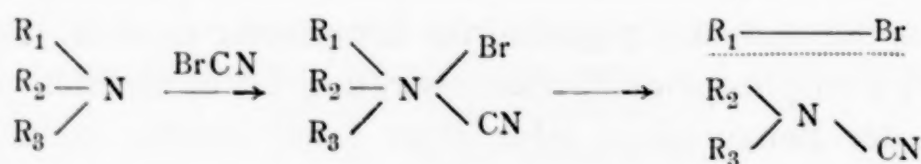
Die eine Methode ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Acidylverbindungen,<sup>1</sup> wobei das Stickstoffatom einseitig vom Kohlenstoffskelette abgetrennt werden kann und unter Zwischenbildung eines nicht beständigen Imidchlorides schließlich eine Acidylverbindung eines primären Amines mit endständig gechlorter Seitenkette entsteht. Für die Art der Phosphorpentachlorideinwirkung ist es einerlei, ob ein Amid der Benzoësäure oder einer komplizierter zusammengesetzten Säure vorliegt. J. v. Braun hat die Reaktion unter anderem bei Benzoyltetrahydrochinolin versucht, wobei folgende Umsetzungen vor sich gehen:



<sup>1</sup> J. v. Braun, Berl. Ber., 37, 2915.

Da nach den Versuchen von Tafel in Strychnin<sup>1</sup> und auch in Brucin<sup>2</sup> ein Anilinrest vorliegt, wahrscheinlich in Form eines Tetrachydrochinolinringes oder Dihydroindolringes, an dessen Stickstoffatom ein im übrigen noch ringförmig verkettetes Karbonyl gebunden ist und die beiden Alkaloide dadurch als komplizierte Säureanilide aufzufassen sind, erscheint die Möglichkeit einer Aufspaltung durch Phosphorpentachlorid gegeben. Durch Verseifung könnte dann weiter die Carbonylgruppe losgelöst und der Stickstoff in ein primäres Amin übergeführt werden.

Die andere Methode beruht auf der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Basen,<sup>3</sup> deren Stickstoffatom an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, wobei, wenn überhaupt Einwirkung stattfindet, eine Stickstoffbindung gelöst und durch die Stickstoffcyanbindung ersetzt wird. Sind alle drei Bindungen in Ringen verankert, so muß dabei eine Ringspaltung eintreten und neben einem leicht verseifbaren Cyanamid eine endständig bromsubstituierte offene Seitenkette entstehen. Ein Sauerstoffgehalt einer am Stickstoff stehenden Kohlenstoffkette ist, wenigstens bei aliphatischen Ketten,<sup>3</sup> für die Reaktionsfähigkeit von Bromcyan nicht als hinderlich anzunehmen. Der Aufspaltung geht das nicht faßbare Stadium einer Anlagerung von Bromcyan an Stickstoff voraus.



Für das schon erwähnte, in Anilidbindung stehende Stickstoffatom von Brucin und Strychnin trifft die erforderliche Bindung an drei verschiedene Kohlenstoffatome zu, allerdings erscheint durch den anhaftenden Säurerest, der auch die Unfähigkeit einer Salzbildung dieses Stickstoffatoms verursacht, die Reaktionsfähigkeit mit Bromcyan vermindert. Das zweite in Brucin und Strychnin befindliche Stickstoffatom ist

<sup>1</sup> Tafel, Lieb. Annal. 264, 33; 268, 229; 301, 285.

<sup>2</sup> Moufang und Tafel, Lieb. Annal., 304, 24.

<sup>3</sup> J. v. Braun, Berl. Ber., 33, 1439.

gleichfalls tertiär, und zwar an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, indem es fähig ist, Aminoxyde zu liefern,<sup>1</sup> was nur tertiärer, an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebundener Stickstoff vermag. Die Möglichkeit einer Reaktion von Bromcyan im gewünschten Sinne einer Aufspaltung ist somit bei beiden Stickstoffatomen von Brucin und Strychnin gegeben.

Die Methode der Phosphorpentachlorideinwirkung erwies sich bei beiden Alkaloiden als nicht anwendbar, indem möglicherweise die Reaktion im Sinne der Aufspaltung verläuft, zugleich aber auf den Kern eine chlorierende Wirkung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ausgeübt wird, was zur Bildung harziger, nicht weiter aufarbeitbarer Produkte führt.

Die Einwirkung von Bromcyan führt bei Brucin und Strychnin in gleicher Weise zu der Bildung des Anlagerungsproduktes, welches als solches nicht in analysenfähigem Zustande erhalten werden konnte, dessen Bildung jedoch aus den erhaltenen Zerfallsprodukten geschlossen werden muß. Die bei weiteren Eingriffen erhaltenen beständigen Produkte sind bei Brucin und Strychnin verschieden. Bei Brucin tritt unter gewissen Bedingungen zum Teil Aufspaltung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung ein, was aus der Bildung eines quaternären Ammoniumbromides von mehr als der doppelten Molekulargröße des Brucins zu schließen ist, zum Teil, beziehungsweise unter anderen Bedingungen vollständig, wird das Anlagerungsprodukt in das Bromwasserstoffsalt einer dem Brucin isomeren Base mit intakten Stickstoff-Kohlenstoffbindungen übergeführt. Das Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Strychnin liefert unter allen Versuchsbedingungen durch Zufall nur das Bromwasserstoffsalt des unveränderten Strychnins neben Ammoniak, die Bildung eines Körpers, der auf eine Aufspaltung schließen ließe, und auch eine Umlagerung in ein Isomeres tritt bei Strychnin nicht ein.

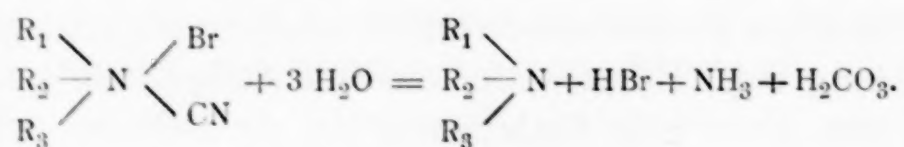
Weder bei Brucin noch bei Strychnin konnte ein Körper erhalten werden, welcher die Bildung von Bromwasserstoff und

---

<sup>1</sup> Pictet und Mattison, Berl. Ber., 38, 2782; Pictet und Jenny, Berl. Ber., 40, 1172.



dadurch der erhaltenen Bromwasserstoffsalze in der Weise erklärlich macht, daß etwa durch Substitution von Wasserstoff durch den Cyanrest Bromwasserstoff abgespalten würde. Vielmehr erfolgt bei Brucin, abgesehen von dem Entstehen des quaternären Ammoniumbromides, die Bildung des Bromwasserstoffsalzes der isomeren Base in so überwiegender Menge, daß die bei der Einwirkung von Bromcyan eintretende Verharzung unmöglich als Quelle der Bromwasserstoffbildung angesehen werden kann, und entsteht bei Strychnin, da hier Verharzung nur in sehr geringem Maße eintritt, die Bildung des Bromwasserstoffsalzes des unveränderten Strychnins fast quantitativ. Bei beiden Alkaloiden ist die Einwirkung von Wasser zur Bildung des Bromwasserstoffes nötig, wobei der Stickstoff des Bromcyan als Ammoniak wieder gefunden wird. Nun ist Bromcyan durch Wasser nicht zersetzlich, nur unter Druck und bei hoher Temperatur erfolgt durch Hydratisation Bildung von Ammoniumbromid und Kohlendioxyd, auch ergaben Versuche, daß feuchtes Bromcyan monatelang unzersetzt bleibt und eine mehrere Tage aufbewahrte wässrige Lösung mit Silbernitrat erst nach geraumer Zeit einen Niederschlag liefert, der durch Zersetzung von Bromcyan infolge Silbernitrateinwirkung erklärlich ist, während fertig gebildeter Bromwasserstoff sofort den Halogensilberniederschlag liefern müßte, da eine Reaktion zwischen Ionen erfolgt. Die Bildung eines Bromwasserstoffsalzes neben Ammoniak durch Bromcyan ist nach dem Vorangegangenen nur dadurch erklärlich, daß zuerst das Anlagerungsprodukt entsteht und dieses mit Wasser nach der folgenden Umsetzungsgleichung zerfällt:



Das Entstehen eines Isomeren setzt bei Brucin die Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan voraus, denn die Anlagerung von bereits fertig gebildetem Bromwasserstoff an Brucin könnte für eine Isomerieerscheinung keine ausreichende Erklärung bieten. Wie im folgenden gezeigt wird,

muß die Bildung des Anlagerungsproduktes von Bromcyan, abgesehen von der zur Bildung des quaternären Ammoniumbromides führenden Reaktion, an jenes Stickstoffatom angenommen werden, das im vermutlichen Tetrachydrochinolinringe an Karbonyl gebunden ist. Dem Einflusse des Säurerestes ist es wohl auch zuzuschreiben, daß das Anlagerungsprodukt weder bei Brucin noch bei Strychnin Neigung zu einem Zerfalle im Sinne einer Auflösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung zeigt, da dadurch neben dem Karbonyl, dessen Abspaltung durch Bromcyan schwer denkbar ist, noch eine Cyangruppe als zweiter negativer Rest an einem Stickstoffatome zu stehen käme.

### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brucin und Strychnin.

Die Versuche wurden unter der zum Gelingen nötigen Fernhaltung von Wasser und Feuchtigkeit ausgeführt. Da die trockenen Gemische molekularer Mengen eher verkohlen als schmelzen, wurde die Reaktion unter Zugabe von Lösungsmitteln mit verschiedenen Siedepunkten versucht, als welche Tetrachlorkohlenstoff, Acetylentetrachlorid und Chlornaphthalin in Verwendung kamen. Bei niederer Temperatur wurden die Basen zum Teil als Chlorwasserstoffsalze zurückerhalten, da diese sich als unlöslich abschieden, zum Teil wurde das Material verharzt. Bei höherer Temperatur tritt vollständige Verharzung ein, wobei reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff stattfindet. Da bei normalem Verlaufe der Reaktion nur Phosphoroxychlorid entstehen soll, das bei Abschluß von Feuchtigkeit und Verwendung eines Rückflußkühlers unmöglich Salzsäure bilden kann, muß eine chlorierende Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Kern angenommen werden, der zu völliger Verharzung führt. Die entstandenen Produkte sind in Wasser löslich und durch Alkali fällbar, das ausgefällte Harz ist in allen Lösungsmitteln, auch in Säure, unlöslich, nur in sehr geringer Menge konnte eine in Äther lösliche, amorphe Substanz erhalten werden.



### Einwirkung von Bromcyan auf Brucin.

Bromcyan und Brucin wurden in alkoholfreiem Chloroform gelöst und bei der einen Versuchsanordnung im molekularen Verhältnisse in der Weise in Reaktion gebracht, daß die Bromcyanlösung zu der kalt gehaltenen Brucinlösung in kleinen Mengen zugesetzt wurde. Dabei findet das Bromcyan immer überschüssiges Brucin vor. Jeder Zusatz führt eine heftige Reaktion unter starker Selbsterwärmung herbei, wobei Rotfärbung eintritt. Nach längerem Stehen beginnt Abscheidung von Krystallen, die nach ungefähr 24 Stunden vollständig ist. Bei der Reaktion wird Bromcyan nicht im molekularen Verhältnisse verbraucht, da selbst nach wochenlangem Stehen die Anwesenheit von unverbrauchtem Bromcyan an dem heftigen Geruche noch kenntlich ist, auch wenn weniger als die molekulare Menge angewendet wurde. Die Gegenwart einer geringen Menge Wasser schien die Abscheidung der Krystalle zu begünstigen, weshalb bei diesen Versuchen krystallwasserhaltiges Brucin verwendet wurde. Die von den Krystallen abgetrennte Chloroformlösung wurde gesondert untersucht.

### Quaternäres Ammoniumbromid $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 2 H_2O$ .

Die erhaltenen Krystalle, welche ungefähr die Hälfte des verwendeten Brucins ausmachen und in kaltem Chloroform unlöslich sind, wurden nochmals aus siedendem Chloroform unter Anwendung eines Extraktionsapparates umkrystallisiert. Sie erscheinen unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln, welche oft durch Zutreten von zwei der längeren Achse parallelen Flächen zu sechseckigen Tafeln umgebildet sind. Der über Paraffin und Ätzkalk getrocknete Körper enthält nach der Analyse Krystallchloroform.

Bei der Elementaranalyse geben:

- I. 0.3341 g Substanz 0.6575 g  $CO_2$  und 0.1635 g  $H_2O$ .
- II. 0.2580 g Substanz 0.5088 g  $CO_2$  und 0.1253 g  $H_2O$ .
- I. 0.3497 g Substanz 20.7  $cm^3$  Stickstoff bei 20° und 754 mm.
- II. 0.3424 g Substanz 19.9  $cm^3$  Stickstoff bei 19° und 758 mm.
- I. 0.5666 g Substanz 0.3210 g (Ag Cl + Ag Br), Verlust durch Chlor 0.0230 g.
- II. 0.3762 g Substanz 0.2279 g (Ag Cl + Ag Br), Verlust durch Chlor 0.0157 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 3 H_2O + CHCl_3$	Gefunden	
		I.	II.
C .....	53·95	53·67	53·79
H .....	5·52	5·43	5·47
N .....	6·55	6·72	6·67
Br.....	7·49	7·28	7·51
Cl.....	9·99	9·77	10·62

Aus dem Bromgehalte berechnet sich für ein Atom Brom im Molekül im Mittel ein Molekulargewicht von 1081, was einem Körper der Zusammensetzung  $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + CHCl_3 + 3 H_2O$  mit dem Molekulargewichte 1068 entspricht.

Durch Erhitzen auf  $110^\circ$  oder Umkrystallisieren aus 70prozentigem Alkohol unter längerem Kochen kann der Gehalt an Chloroform entfernt werden. Der zuerst erhitzte und dann aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildet vierkantige Prismen und gibt nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  bei der Elementaranalyse aus:

- I. 0·2003 g Substanz 0·4475 g  $CO_2$  und 0·1049 g  $H_2O$ .
- II. 0·1886 g Substanz 0·4189 g  $CO_2$  und 0·1013 g  $H_2O$ .
- I. 0·2766 g Substanz 19·2  $cm^3$  Stickstoff bei  $19^\circ$  und 746 mm.
- II. 0·2699 g Substanz 18·5  $cm^3$  Stickstoff bei  $20^\circ$  und 748 mm.
- I. 0·4137 g Substanz 0·0870 g AgBr.
- II. 0·2855 g Substanz 0·0580 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 2 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C .....	60·64	60·92	60·58
H .....	6·02	5·81	5·98
N .....	7·52	7·82	7·73
Br.....	8·60	8·70	8·65

Nach der Analyse ist außer dem Krystallchloroform noch ein Molekül Wasser ausgetreten.

Die Krystalle mit und ohne Krystallchloroform sintern bei ungefähr  $200^\circ$  und schmelzen unter Zersetzung bei 203 bis  $205^\circ$ . Mit Salpetersäure tritt Brucinreaktion ein. Kaltes Wasser vermag nur Spuren zu lösen, welche mit Alkaloidreagenzien

nicht mehr als Opaleszenz verursachen, ebensowenig löst Salzsäure oder Sodalösung in der Kälte, beim Kochen mit Säure oder Lauge erfolgt die Bildung wasserlöslicher, nicht weiter untersuchter Körper.

Da der Körper keine Säure zu binden vermag, etwa unter Bildung eines nicht löslichen Salzes, und der Bromgehalt durch Alkali in der Kälte nicht als Bromwasserstoff herausgenommen werden kann, ist das Vorliegen eines quaternären Ammoniumbromides anzunehmen, das nach der Größe des Moleküles aus zwei Brucinmolekülen unter Zutritt eines Moleküles Bromcyan entstanden ist. Analog der Bildung der von Braun auch bei anderen Bromcyanaufspaltungen beobachteten quaternären Ammoniumbromide von verdoppelter Molekülgröße<sup>1</sup> wird man annehmen dürfen, daß auch bei Brucin eine Aufspaltung unter Bildung eines in der geöffneten Seitenkette bromsubstituiereten Cyanamides eintreten kann, dies jedoch nur, wenn der offenbar sehr unbeständige und zum Wiederschlusse des geöffneten Ringes neigende Körper sich sofort mit dem bromsubstituiereten Alkylreste an ein Stickstoffatom eines unveränderten Brucinmoleküles unter Bildung eines quaternären Ammoniumbromides anschließen kann. Es ist wahrscheinlich, daß die Aufspaltung hier bei jenem Stickstoffatom eintritt, welches salzbildungsfähig ist und auch die Anlagerung an das zweite Brucinmolekül bei diesem Stickstoffatom erfolgt, da von dem entstandenen Körper kein Salz gebildet werden kann. Würde die Ringspaltung bei dem in Anilinbindung stehenden Stickstoffatom erfolgen, so bliebe das andere Stickstoffatom unverändert und dadurch einer Salzbildung fähig.

#### **Bromcyananlagerungsprodukt an Brucin.**

Die von den beschriebenen Krystallen abgetrennte Chloroformlösung wurde zuerst mit Tierkohle gekocht, wobei zwar keine Entfärbung, aber Beseitigung des unverbrauchten Bromcyan erzielt wurde. Der nach dem Abdampfen erhaltene zähflüssige Rückstand kann nicht zur Krystallisation gebracht werden und hält im Vakuum über Paraffin hartnäckig Chloroform

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 40, 3917.



zurück. Zugleich merkt man am Geruche, daß fortwährend spurenweise Abspaltung von Bromcyan erfolgt. Von einer Analyse dieser Substanz, die als das Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Brucin aufzufassen ist, mußte daher abgesehen werden. Auch die Fällung der Chloroformlösung mit Äther, Petroläther oder Essigäther führt nur zur Abscheidung harziger Produkte. Schüttelt man die Chloroformlösung mit Wasser, so gehen geringe Mengen eines Bromwasserstoffsalzes einer Base in Lösung, doch kann das Ausschütteln beliebig lange wiederholt werden, ohne daß Erschöpfung eintritt. Ursprünglich wurde dieses Verhalten so aufgefaßt, daß das Bromhydrat in Chloroform sehr leicht löslich ist und daher mit Wasser nur unvollständig ausgeschüttelt werden kann. Dieser Meinung wurde auch in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> Ausdruck gegeben. Nach den später gewonnenen Aufklärungen ist das immer erneuerte Entstehen kleiner Mengen des Bromwasserstoffsalzes auf die Zerlegung des Anlagerungsproduktes durch das Schütteln mit Wasser zurückzuführen.

Das gleiche Anlagerungsprodukt wird erhalten, wenn man, umgekehrt wie früher, eine Chloroformlösung von Brucin zu einer überschüssig gehaltenen Bromcyanlösung zusetzt. Da dabei die Bildung des früher beschriebenen quaternären Ammoniumbromides ausbleibt, empfiehlt sich diese Art der Einwirkung zur Darstellung größerer Mengen des später beschriebenen Allobrucins. Diese Versuche wurden unternommen, da die Bildung des quaternären Ammoniumbromides eine Aufspaltung des Brucinmoleküles voraussetzt und es möglich erschien, das Aufspaltungsprodukt für sich zu erhalten, wenn kein überschüssiges Brucin zur Anlagerung vorhanden ist. Jedoch tritt hierbei eine Aufspaltung überhaupt nicht ein. Die Reaktion verläuft dabei nur unter geringer Wärmeentwicklung, was darauf schließen läßt, daß die bei der umgekehrten Einwirkungsart beobachtete starke Selbsterwärmung durch die Bildung des quaternären Körpers verursacht wird.

---

<sup>1</sup> Über eine dem Brucin isomere Base. Vortrag, gehalten auf der 31. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

### Allobrucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5 H_2O$ .

Versetzt man die Chloroformlösung des Anlagerungsproduktes mit 90 prozentigem Weingeist, so scheidet sich nach längerem Stehen ein körniger Niederschlag ab, der infolge einer hartnäckig festgehaltenen und durch Umkrystallisieren nicht zu entfernenden Verunreinigung keine konstante Zusammensetzung besitzt. Beim Schütteln mit kaltem Wasser bleibt das verunreinigende Harz zurück, während das Bromhydrat einer Base in Lösung geht. Durch Fällern mit Alkohol wird das Bromwasserstoffsalt wieder in Form von nadelförmigen Krystallen erhalten, welche sich gegen  $250^\circ$  unter Braunfärbung zersetzen. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung  $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr + 4 H_2O$ . Das Krystallwasser tritt im Vakuum aus.

- I. 3.5452 g verlieren 0.4696 g  $H_2O$ .
- II. 3.8752 g verlieren 0.5142 g  $H_2O$ .
- I. 0.2733 g (vakuumtrocken) geben 0.5828 g  $CO_2$  und 0.1451 g  $H_2O$ .
- II. 0.2615 g (vakuumtrocken) geben 0.5567 g  $CO_2$  und 0.1362 g  $H_2O$ .
- I. 0.2911 g (vakuumtrocken) geben 16.1  $cm^3$  Stickstoff bei  $24^\circ$  und 755 mm.
- I. 0.3283 g (vakuumtrocken) geben 0.1267 g AgBr (Cariusbestimmung).
- II. 0.3749 g (vakuumtrocken) geben 0.1495 g AgBr (in wässriger Lösung mit  $AgNO_3$ ).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr + 4 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
$H_2O$ .....	13.16	13.24	13.27
C .....	58.10	58.18	58.05
H .....	5.68	5.82	5.78
N .....	5.98	6.15	—
Br .....	16.84	16.42	16.97

Die Substanz enthält zwei Methoxygruppen.

0.2540 g (vakuumtrocken) geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.2535 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2 \cdot HBr$	Gefunden
$(OCH_3)$ .....	13.05	13.17



Die wässrige Lösung des Bromwasserstoffsalzes läßt durch Zusatz von Alkalikarbonat die freie Base ausfallen, welche sofort nach der Fällung in Äther eingeschüttelt werden kann, doch krystallisiert nach kurzer Zeit die gesamte Base in feinen Nadeln wieder aus. Chloroform löst so leicht, daß es als Krystallisationsmittel nicht gut brauchbar ist. Am besten eignet sich verdünnter Weingeist, doch darf man wegen der Rückumlagerung beim Erhitzen in wasserhaltigen Lösungen die konzentrierte Lösung in 95prozentigem Weingeist erst nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Trübung versetzen. Die Base  $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5H_2O$  krystallisiert in derben, bis zu 2 *cm* langen, in Drusen vereinigten Nadeln, welche den Krystallwassergehalt im Vakuum verlieren.

- I. 5·4395 *g* Substanz verlieren 1·0140 *g*  $H_2O$ .
- II. 0·9494 *g* Substanz verlieren 0·1757 *g*  $H_2O$ .
- III. 1·0188 *g* Substanz verlieren 0·1890 *g*  $H_2O$ .
- I. 0·2325 *g* (vakuumtrocken) geben 0·5939 *g*  $CO_2$  und 0·1386 *g*  $H_2O$ .
- II. 0·2466 *g* (vakuumtrocken) geben 0·6317 *g*  $CO_2$  und 0·1476 *g*  $H_2O$ .
- I. 0·4632 *g* (vakuumtrocken) geben 28·6 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 754 *mm*

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{23}H_{26}N_2O_5 + 5H_2O$	I.	II.	III.
$H_2O$ .....	18·59	18·65	18·50	18·55
C .....	70·05	69·67	69·86	—
H .....	6·59	6·62	6·65	—
N .....	7·10	6·99	—	—

Die erhaltene Base ist nach der Analyse mit Brucin isomer, unterscheidet sich von demselben aber durch Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen, ferner sind die Eigenschaften der hergestellten Derivate von den Analogen des Brucins verschieden. Gleich dem Brucin besitzt sie zwei Methoxylgruppen (Analyse des Bromwasserstoffsalzes) und ist nur eines der beiden Stickstoffatome salzbildungsfähig.

Die krystallwasserhaltige Base schmilzt bei 69·5°, bei weiterem Erhitzen erfolgt bei 75 bis 80°, abhängig von der Raschheit des Erhitzens, Wiedererstarren, das wahrscheinlich durch Wasserverlust bedingt wird. Bei 120 bis 130° merkt

man ein Erweichen, doch schmilzt die später wieder festgewordene Substanz unscharf erst wieder gegen  $182^{\circ}$  unter Bräunung. Die vakuumtrockene Base schmilzt bei  $126$  bis  $128^{\circ}$  zu einer zähen, durchsichtigen, jedoch keinen deutlichen Meniscus bildenden Flüssigkeit, wird dann wieder undurchsichtig und schmilzt schließlich unscharf gegen  $182^{\circ}$  unter Braunfärbung.

Das Verhalten beim Erhitzen ließ vermuten, daß dabei eine Umlagerung eintritt, weshalb der Schmelzpunkt von Substanzen bestimmt wurde, die durch mehrere Stunden auf  $130^{\circ}$ , beziehungsweise  $190^{\circ}$  erhitzt und durch vorsichtiges Umkrystallisieren von den entstandenen braunen Verunreinigungen befreit worden waren. Da der Schmelzpunkt und das weitere Verhalten sowohl bei krystallwasserhaltiger als auch vakuumtrockener Substanz gleich wie vorher gefunden wurde, ist diese Annahme unzutreffend.

Die Base, für welche nach den späteren Darlegungen der Name Allobrucin vorgeschlagen wird, schmilzt in krystallwasserhaltigem Zustande beim Erhitzen unter Wasser zu einem Öle, das in der genügenden Wassermenge bei längerem Kochen in Lösung geht, beim Erkalten scheiden sich feine filzige Nadeln ab, welche durch den Krystallwassergehalt und den Schmelzpunkt als Brucin erkannt wurden, wonach Rückumlagerung des Isomeren eingetreten war. Die Salze der isomeren Base jedoch lassen sich in wässriger Lösung ohne Rückbildung zu Brucinsalzen kochen.

Allobrucin liefert alle Farbreaktionen gleich dem Brucin. In Chloroform ist es sehr leicht löslich (ungefähr 1 Teil in 2 Teilen), leicht löslich in konzentriertem, schwerer in verdünntem Weingeist. Äther und Essigäther lösen es nicht. Von kaltem Wasser wird Allobrucin schwerer gelöst als Brucin (ungefähr 1 Teil von 600 Teilen). Gleich dem Brucin ist Allobrucin linksdrehend, aber schwächer. Drei aus verschiedenen Darstellungen stammende Präparate ergaben in wasserfreiem Zustande in Chloroformlösung bei Natriumlicht folgende Ablesungen:

- I.  $c = 4.14$ ,  $l = 1 \text{ dm}$ ,  $t = 19^{\circ}$ ,  $\alpha = -4.68^{\circ}$ .
- II.  $c = 1.98$ ,  $l = 1 \text{ dm}$ ,  $t = 18.5^{\circ}$ ,  $\alpha = -2.22^{\circ}$ .
- III.  $c = 4.95$ ,  $l = 1 \text{ dm}$ ,  $t = 18^{\circ}$ ,  $\alpha = -5.57^{\circ}$ .

Daraus berechnet sich das molekulare Drehungsvermögen

$$\alpha_{[D]} = \text{I. } -113.0^\circ, \text{ II. } -112.2^\circ, \text{ III. } -112.6^\circ.$$

Das zur Herstellung verwendete Brucin besaß im wasserfreien Zustande das normale Drehungsvermögen.

$$\alpha_{[D]} = -120^\circ.$$

Das Allobrucin ist nach der Analyse des hergestellten Chlorwasserstoffsalzes gleich dem Brucin trotz des Gehaltes von zwei Stickstoffatomen nur eine einsäurige Base. Das Chlorhydrat wurde durch Lösen der Base in überschüssiger Salzsäure und Fällen mit Alkohol hergestellt und krystallisiert in blättchenförmigen Krystallen mit 4 Molekülen Wasser, von dem ein Teil beim Liegen an der Luft auswittert.

- I. 0.6115 g verlieren bei 110° 0.0842 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 1.0231 g verlieren bei 110° 0.1387 g H<sub>2</sub>O.  
 I. 0.5333 g Trockensubstanz liefert 0.1795 g AgCl.  
 II. 0.4271 g Trockensubstanz liefert 0.1410 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·HCl+4 H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O .....	14.32	13.76	13.55
Cl.....	8.24	8.32	8.17

#### Jodmethylat des Allobrucin C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·JCH<sub>3</sub>+1½H<sub>2</sub>O.

Zur näheren Charakterisierung der isomeren Base wurden einige Derivate hergestellt, und zwar wurden solche gewählt, welche bei Brucin bekannt sind und dadurch Unterschiede zu erkennen erlauben, andererseits sollte über die Stickstoff-Kohlenstoffbindungen Aufschluß erhalten werden, da eine vollzogene Aufspaltung nicht außer Möglichkeit lag.

Das Jodmethylat bildet sich glatt, wenn die methylalkoholische Lösung mit Jodmethyl versetzt wird. Trotz eines Überschusses an Jodmethyl wird wie bei Brucin nur ein Molekül angelagert. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Produkt verliert im Vakuum 1½ Moleküle Krystallwasser.



- I. 1·5444 g verlieren 0·0738 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 1·5069 g verlieren 0·0716 g H<sub>2</sub>O.  
 I. 0·2253 g (vakuumtrocken) geben 0·4422 g CO<sub>2</sub> und 0·1109 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2516 g (vakuumtrocken) geben 0·4932 g CO<sub>2</sub> und 0·1205 g H<sub>2</sub>O.  
 I. 0·4092 g (vakuumtrocken) geben 0·1795 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot JCH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
H <sub>2</sub> O .....	4·79	4·77	4·75
C .....	53·73	53·52	53·45
H .....	5·41	5·46	5·32
J .....	23·84	23·70	—

Das Jodmethylat ist in Chloroform, Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Methylalkohol nur schwer löslich und schmilzt mit und ohne Krystallwasser bei 265° unter Aufblähen. Der Jodgehalt wird durch Alkali nicht als Jodid abgespalten, wonach eine quaternäre Verbindung vorliegt. Von dem Brucinjodmethylat unterscheidet es sich durch den Krystallwassergehalt und Schmelzpunkt.

**Allobrucinperoxyd  $C_{23}H_{26}N_2O_6 + 5 H_2O$  und Allobrucinoxyd  $C_{23}H_{26}N_2O_5 + 6 H_2O$ .**

Beim Erwärmen von Allobrucin mit Wasserstoffsperoxyd, wie dies Pictet und Jenny zur Bildung des Brucinoxydes<sup>1</sup> beschreiben, erfolgt leicht Lösung, aus welcher beim Verdunsten im Vakuum prismatische Nadeln auskrystallisieren, welche ohne weiteres Umkrystallisieren durch wiederholtes Anreiben mit wenig Wasser und Abpressen gereinigt wurden. Der Körper enthält zwei Atome aktiven Sauerstoff und kann als Peroxyd aufgefaßt werden. Wichtig zur Darstellung ist, daß unnötig langes Erhitzen über den Eintritt der Lösung, ferner Umkrystallisieren und Erhitzen beim Trocknen vermieden wird, da sonst Sauerstoff entweicht und teilweise oder vollständig das Oxyd entsteht. Die Analyse der lufttrockenen Krystalle ergab die Zusammensetzung  $C_{23}H_{26}N_2O_6 + 5 H_2O$ . Die vakuumtrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 40, 1172.

- I. 2·3571 g (lufttrocken) verlieren im Vakuum 0·3326 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 2·5934 g (lufttrocken) verlieren im Vakuum 0·3693 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 4 H <sub>2</sub> O aus <u>C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+5 H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O .....	13·95	14·11	14·24

Das vakuumtrockene Peroxyd ergibt aus:

- I. 0·2483 g Substanz 0·5645 g CO<sub>2</sub> und 0·1408 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2439 g Substanz 0·5575 g CO<sub>2</sub> und 0·1382 g H<sub>2</sub>O.  
 I. 0·2247 g liefern 13·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 19° und 746 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden	
		I.	II.
C .....	62·16	62·02	62·35
H .....	6·30	6·30	6·29
N .....	6·30	6·62	—

Bei der Bestimmung der Menge aktiven Sauerstoffes nach dem Vorgange von Pictet durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wässrige Lösung unter Erwärmen werden aus 1 Molekül Peroxyd 2 Moleküle Bariumsulfat erhalten.

- I. 0·3736 g vakuumtrockener Substanz bilden 0·3823 g BaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0·2589 g vakuumtrockener Substanz bilden 0·2644 g BaSO<sub>4</sub>.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für <u>2 Atome Sauerstoff</u>	*Gefunden	
		I.	II.
BaSO <sub>4</sub> .....	104·9	102·3	102·1

Wird das lufttrockene Peroxyd auf 110° erhitzt, so verliert es 4 Moleküle Wasser und 1 Atom Sauerstoff unter Übergang in das Oxyd, das vakuumtrockene Peroxyd verliert bei 110° bloß 1 Atom Sauerstoff und liefert das gleiche Oxyd C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>O. Beim Erhitzen tritt geringe Gelbfärbung, offenbar durch Selbstoxydation ein.



- I. 1·9315 g lufttrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·3253 g.  
 II. 0·9873 g lufttrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·1670 g.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 4 H <sub>2</sub> O+O aus C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +5 H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
Verlust .....	17·05	16·84	16·92

- I. 0·4422 g vakuumtrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·0150 g.  
 II. 0·6758 g vakuumtrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·0256 g.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 1 Atom O aus C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
Verlust .....	3·60	3·39	3·79

Bei der Analyse des durch Erhitzen erhaltenen Oxydes  
 C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>O ergeben:

- I. 0·1991 g Substanz (aus lufttrockenem Peroxyd) 0·4720 g CO<sub>2</sub> und  
 0·1180 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2089 g Substanz (aus vakuumtrockenem Peroxyd) 0·4924 g CO<sub>2</sub> und  
 0·1224 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
C .....	64·48	64·65	64·30
H .....	6·54	6·58	6·51

Das Oxyd enthält nur 1 Atom aktiven Sauerstoff.

- I. 0·2561 g Substanz liefern 0·1377 g BaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0·2481 g Substanz liefern 0·1296 g BaSO<sub>4</sub>.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 1 Atom Sauerstoff	Gefunden	
		I.	II.
BaSO <sub>4</sub> .....	54·4	53·7	52·2

Das gleiche Oxyd wird aus dem Peroxyd erhalten, wenn man eine wässrige Lösung mit Platinmohr erwärmt, wobei Sauerstoff unter heftigem Schäumen entweicht. Da aus Wasser

keine Krystallisation eintreten wollte, wurde der Rückstand in Essigäther gelöst, aus dem sich Krystalle mit 6 Molekülen Krystallwasser abschieden, von welchen bei  $110^{\circ}$  5 Moleküle entweichen.

1·0183 g lufttrockene Substanz verliert bei  $110^{\circ}$  0·1742 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 5 $\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ .....	17·37	17·10

Das durch Platinmohr erhaltene Allobrucinoxid erweist sich durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse als identisch mit dem durch Erhitzen aus dem Peroxyd erhaltenen Oxyd.

Das lufttrockene und vakuumtrockene Peroxyd, wie auch das Oxyd schmelzen bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei  $182^{\circ}$ , wobei das Peroxyd aufschäumt. Bei sehr raschem Erhitzen schäumt das lufttrockene Peroxyd bei  $115$  bis  $120^{\circ}$ , das vakuumtrockene Peroxyd bei  $150$  bis  $152^{\circ}$  auf, dann erfolgt wieder Erstarren und schließlich bei  $182^{\circ}$  Schmelzen. Die wässrige Lösung des Peroxydes bläut Jodkalistärkekleister, liefert in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat Wasserstoffsuperoxydreaktion und reagiert neutral, bleicht aber beim Stehen den Lackmusfarbstoff. In wässriger Lösung (Konzentration 2·5%) ist das Peroxyd optisch inaktiv. Wird eine Lösung des Peroxydes in Glyzerin erhitzt, so erfolgt gegen  $150^{\circ}$  lebhaftes Entweichen von Sauerstoff, doch färbt sich die Lösung, offenbar durch Selbstoxydation, stark rot und läßt nur harzige Produkte zurückgewinnen. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Peroxydes färbt sich nach einiger Zeit blutrot, indem Chlor gebildet wird, das die Farbenreaktion verursacht.

Das Allobrucinoxid, welches durch Erhitzen der Lösung mit Platinmohr erhalten wird, liefert keine Wasserstoffsuperoxydreaktion und vermag auch kein Jod aus Jodkali auszuscheiden. Das Brucinoxid  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  schmilzt nach Pictet und Jenny lufttrocken bei  $124$  bis  $125^{\circ}$ , wasserfrei bei  $199^{\circ}$  unter Zersetzung.

Auch das Brucin vermag bei entsprechender Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ein Anlagerungsprodukt von zwei Atomen aktiven Sauerstoff zu bilden, das als Peroxyd aufgefaßt werden kann und von Pictet und Jenny als Verunreinigung des Oxydes beobachtet wurde. Da eine nähere Untersuchung dieser Verbindung, welche auch als eine Vereinigung von Wasserstoffsuperoxyd mit dem Aminoxyd, etwa in Form einer Krystallisationsanlagerung denkbar ist, zur Klärung verschiedener Fragen beabsichtigt wird, mag mit der Beschreibung auf die Folge verwiesen werden.

**Allobrucinsäure,  $C_{23}H_{28}N_2O_5 + 7 H_2O$ .**

Behandelt man Brucin analog dem Vorgehen von Moufang und Tafel bei Brucin<sup>1</sup> mit Natriumäthylat, so erhält man durch Aufspaltung der Anilidbindung die Allobrucinsäure, welche sich durch Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt und bemerkenswert durch Beständigkeit beim Kochen in wässriger Lösung von der Brucinsäure unterscheidet. Die Allobrucinsäure  $C_{23}H_{28}N_2O_5 + 7 H_2O$  bildet nach der Reinigung etwas gelbstichige, nadelförmige Krystalle, welche im Wasser erheblich löslich sind. Das Krystallwasser wird im Vakuum vollständig abgegeben, der Schmelzpunkt liegt dann bei 165 bis 166° unter Zersetzung und Aufblähen.

I. 1·1819 g Substanz verlieren 0·2821 g  $H_2O$ .

II. 1·2273 g Substanz verlieren 0·2931 g  $H_2O$ .

I. 0·1861 g (vakuumtrocken) geben 0·4557 g  $CO_2$  und 0·1133 g  $H_2O$ .

II. 0·2073 g (vakuumtrocken) geben 0·5065 g  $CO_2$  und 0·1252 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O_5 + 7 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
$H_2O$ .....	23·42	23·87	23·88
C .....	66·98	66·77	66·64
H .....	6·79	6·76	6·71

Der Stickstoff, an welchem die Ringbindung gelöst wurde, liegt als Imidstickstoff vor, indem auf die bei der Brucinsäure

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 304, 38.



angegebene Weise das Nitrosamin entsteht. Das erhaltene Chlorhydrat bildet gelbe, zu Drusen vereinigte, seidig glänzende Nadeln, die gegen  $210^{\circ}$  verkohlen, in warmem Wasser leicht löslich sind und die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion liefern. Die Analyse des Nitrosaminchlorhydrates in vakuumtrockenem Zustande ergab:

0.2173 g liefern  $17.3 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 744 mm.

0.2624 g geben 0.0784 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$	Gefunden
N .....	8.78	8.95
Cl .....	7.54	7.88

Durch Einfluß von Säure wird in der Allobrucinsäure sehr leicht und schon in der Kälte der Anilidring zurückgebildet, doch entsteht infolge Rückumlagerung das Salz des Brucins. Hingegen kann die Allobrucinsäure beliebig lange in wässriger Lösung gekocht werden, ohne daß durch Ringbildung Allobrucin zurückentsteht, während Brucinsäure dabei vollständig in Brucin übergeht. Aus der Rückumlagerung der Allobrucinsäure zu Brucin beim Ringschlusse durch Säuren einerseits und andererseits aus der Beständigkeit der Allobrucinsäure beim Kochen muß der schon in der Einleitung erwähnte Schluß gezogen werden, daß die durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan an Brucin bewirkte Umlagerung bei jenem Stickstoffatom erfolgt, welches in Anilidbindung steht.

Aus den von Allobrucin erhaltenen Derivaten geht hervor, daß dieses gegen Brucin nicht bloß physikalische Unterschiede zeigt, zugleich läßt sich folgern, daß die Stickstoff-Kohlenstoffbindungen die gleichen sind wie in Brucin und keine Aufspaltung erfolgte. Das Jodmethylat beweist durch den quaternären Charakter, daß das salzbildungsfähige Stickstoffatom tertiär ist wie in Brucin und das zweite Stickstoffatom, da wie bei Brucin kein zweites Jodmethylat gebildet wird, unverändert ist. Die Bildung des Peroxydes, beziehungsweise Oxydes beweist weiter für das salzbildungsfähige Stickstoffatom, da

nur an diesem die Anlagerung von Sauerstoff erfolgen kann, daß es tertiär und wie in Brucin an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Schließlich beweist die Nitrosaminbildung der Allobrucinsäure, daß das von der Anilidbindung gelöste zweite Stickstoffatom als Imid vorliegt, somit bei der Bromcyaneinwirkung die beiden anderen Bindungen nicht gelöst wurden.

Als Grund, für die aufgefundene, dem Brucin isomere Base die Bezeichnung Allobrucin vorzuschlagen, wäre anzuführen, daß von Bacovescu und Pictet<sup>1</sup> eine dem Strychnin isomere Base Isostrychnin genannt wurde, welche optisch inaktiv ist und eine Isostrychninsäure liefert, welche nicht mehr in Strychnin zurückgeführt werden kann. Da die Versuche bei Strychnin ergeben haben, daß durch Bromcyan eine analoge Umlagerung nicht eintritt und ferner die dem Brucin isomere Base optisch aktiv ist und eine Säure liefert, welche, wenn auch nicht durch Kochen mit Wasser, so doch leicht durch Einwirkung von Säure den Anilidring zurückschließt, wurde der Name Allobrucin gewählt, wonach für eine allerdings noch nicht aufgefundene, dem Isostrychnin jedoch bezüglich der optischen Inaktivität und des Verhaltens der Säure vollständig entsprechende isomere Base des Brucins der durch Vorsetzen der Bezeichnung »Iso« gebildete Name vorbehalten bleibt.

#### Einwirkung von Bromcyan auf Strychnin.

Nach den bei Brucin, das man als Dimethoxylstrychnin auffassen darf, gemachten Erfahrungen war bei Strychnin zu erwarten, daß analoge Körper entstehen könnten, etwa das schon früher erwähnte Isostrychnin, welches als Umlagerungsprodukt durch Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur erhalten wurde. Es ergab sich jedoch, daß Strychnin mit Bromcyan wohl ein Anlagerungsprodukt bildet, dieses aber weder durch Aufspaltung den analogen, bei Brucin als quaternäres Ammoniumbromid beschriebenen Körper von mehr als verdoppelter Molekülgröße noch durch Umlagerung unter Wiederabspaltung eine isomere Base bildet, sondern vollständig in

<sup>1</sup> Berl. Ber., 38, 2787.

das Bromwasserstoffsaltz des unveränderten Strychnins übergeht. Da die Reaktion nur unter verschwindend geringer Bildung von harzigen Produkten verläuft, konnte die Zerlegung des Anlagerungsproduktes durch Wasser genau beobachtet werden.

Läßt man Bromcyan auf Strychnin in Chloroformlösung bei vollständigem Abschlusse von Wasser einwirken, so erhält man unter beiden bei Brucin näher beschriebenen Versuchsbedingungen unter sehr geringer Wärmeentwicklung eine fast ungefärbte Lösung. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein nicht krystallisierender Rückstand, der nach langem Stehen im Vakuum über Paraffin noch immer Chloroform zurückhält und durch spurenweise Abspaltung nach Bromcyan riecht. Aus der unter Erwärmen in Alkohol hergestellten Lösung krystallisiert das Bromwasserstoffsaltz des Strychnins aus. Die Analyse ergab den entsprechenden Bromgehalt, die aus der wässerigen Lösung durch Alkalikarbonat freigemachte und aus Alkohol umkrystallisierte Base schmilzt bei  $268^{\circ}$ , enthält kein Krystallwasser, besitzt nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  und erweist sich auch durch das optische Verhalten als unverändertes Strychnin. Das eventuell zu erwarten gewesene Isostrychnin müßte bei  $214^{\circ}$  schmelzen, 3 Moleküle Krystallwasser besitzen und optisch inaktiv sein.

Wird das Anlagerungsprodukt mit Wasser erwärmt, so geht es langsam in Lösung. Diese enthält das Bromwasserstoffsaltz des Strychnins neben reichlichen Mengen Ammoniak. Da Verharzungsprodukte in nur ganz verschwindender Menge zurückbleiben und die Bildung des Bromwasserstoffsalzes ohne Entstehen irgendeines anderen Körpers fast quantitativ erfolgt, da ferner Bromcyan durch Wasser nicht zersetzt wird und mechanisch festgehaltenes Bromcyan sich verflüchtigen würde, ist der Schluß zu ziehen, daß das zuerst gebildete Anlagerungsprodukt durch Wasser auf die in der Einleitung angeführte Weise zersetzt wird.

Läßt man die Einwirkung von Bromcyan bei Gegenwart von kleinen Mengen Wasser erfolgen, so krystallisiert nach kurzer Zeit ein Körper aus, der neben Brom auch Chlor enthält und ein Strychninbromhydrat mit Krystallchloroform der



Zusammensetzung  $2 \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} + \text{CHCl}_3$  vorstellt. Der Körper ist in Chloroform fast unlöslich, beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol geht das Bromhydrat unter Entweichen des Chloroform in Lösung.

- I. 0·5209 g (vakuumtrocken) liefern 0·4135 g (AgCl+AgBr), Verlust durch Chlor 0·0463 g.  
 II. 0·3452 g (vakuumtrocken) liefern 0·2829 g (AgCl+AgBr), Verlust durch Chlor 0·0309 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $2 \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} + \text{CHCl}_3$	Gefunden	
		I.	II.
Cl.....	11·21	10·35	10·92
Br.....	16·84	15·95	16·04

Die Lösung in Alkohol scheidet das Bromwasserstoffsalz einer Base ab, welche wie früher als unverändertes Strychnin identifiziert wurde.

Die von den Krystallen des krystallchloroformhaltigen Strychninbromhydrates befreite Chloroformlösung liefert beim Erwärmen und Abdampfen immer weitere Mengen derselben Krystalle, so daß schließlich infolge fortschreitender Zersetzung des Anlagerungsproduktes von Bromcyan durch Wasser das ganze Strychnin in Form des krystallchloroformhaltigen Bromhydrates zurückerhalten wird.

# Die Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme: Substituierte Benzoesäuren und Wasser

von

Otto Flaschner und Irvine Giles Rankin.

(Mit 13 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1909.)

Daß die typische Gestalt der Schmelzkurve durch die Nähe des flüssigen Entmischungsgebietes beeinflußt wird, ist zum ersten Male von Alexejeff<sup>1</sup> am Systeme: Salicylsäure und Wasser gezeigt worden. In der gleichen Arbeit findet sich das erste untersuchte Beispiel für Schmelzen unter dem Lösungsmittel: Benzoesäure und Wasser. Seither sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sowohl um theoretische Erklärungen als experimentelle Beispiele<sup>2</sup> bedeutend vermehrt worden. Trotzdem bereits durch die obigen zwei Fälle auf eine neue Klasse von Beispielen hingewiesen war, sind die Löslichkeiten substituierter Benzoesäuren bisher wenig untersucht worden, wiewohl ihr Studium zwei interessante Fragen behandelt: 1. den Zusammenhang von Konstitution und Löslichkeit; 2. den Einfluß des kritischen Lösungspunktes auf die Gestalt der Schmelzkurve.

Walker und Wood<sup>3</sup> haben versucht die Gültigkeit der Regel von Cernelley und Thomson<sup>4</sup> an den drei Oxybenzoesäuren zu prüfen, fanden jedoch als Reihenfolge der Löslichkeiten in Aceton, Äther, Benzol: ortho > meta > para, dagegen in Wasser: meta > para > ortho. Ähnliches hat Hollemann

<sup>1</sup> Wied. Annalen, 28, 330 (1886).

<sup>2</sup> Siehe die Zusammenstellung Trans. Chem. Soc., 95, 680 (1909).

<sup>3</sup> Trans. Chem. Soc., 73, 618 (1898).

<sup>4</sup> Rec. Trav. Chem. Pays Bas, 17, 247 (1898).

beim Studium der Löslichkeit der isomeren Nitrobenzoesäuren in Alkohol, Chloroform und Wasser gefunden. Man ersieht, daß in den genannten organischen Lösungsmitteln die Reihenfolge der Schmelztemperaturen mit derjenigen der Löslichkeiten identisch ist, daß jedoch die Löslichkeit in Wasser eine Ausnahme bildet. Mit Recht macht nun Roozeboom<sup>1</sup> darauf aufmerksam, daß die Identität der Reihenfolge von Schmelzpunkten und Löslichkeiten von Isomeren nur statthat, wenn

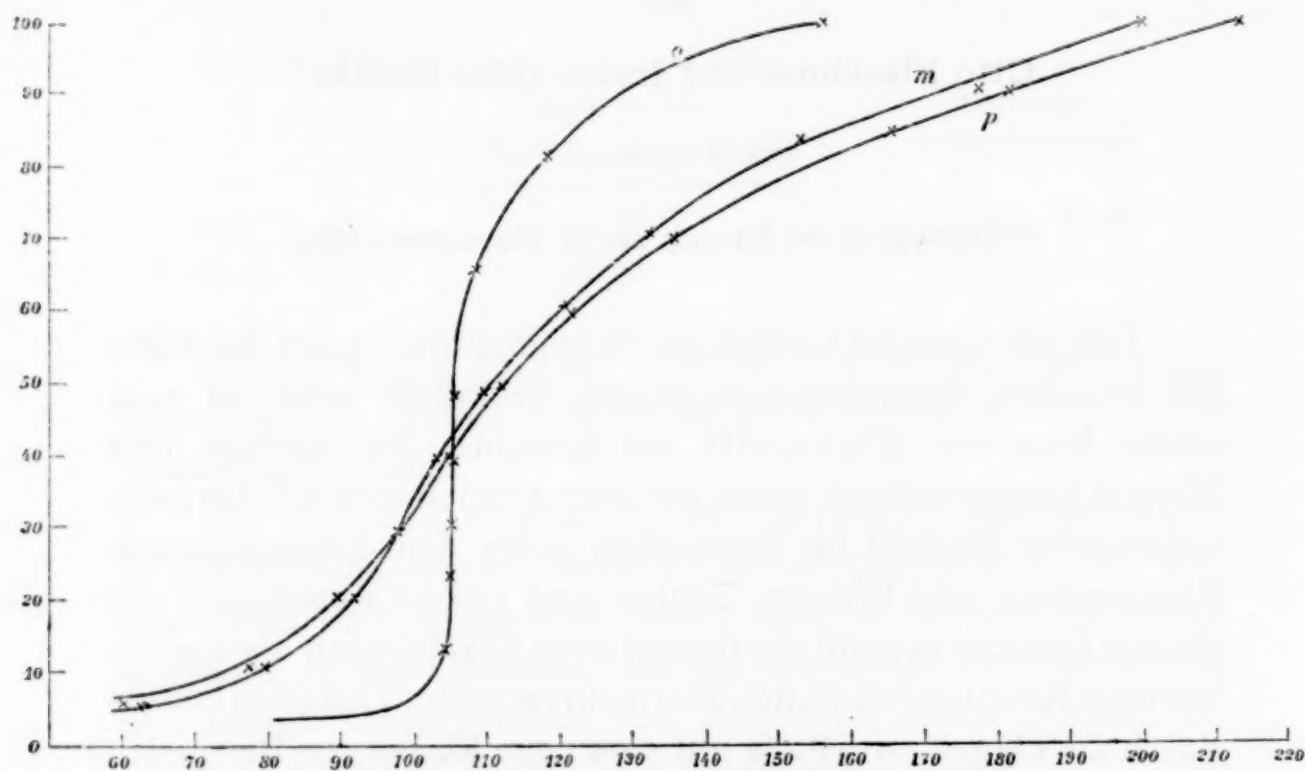


Fig. 1.

»ideale Lösungen« vorliegen und die Löslichkeitskurven einander nicht schneiden. Wenn nun die Nähe des kritischen Lösungspunktes Inflexion bedingt und andererseits der Wert der kritischen Lösungstemperatur von der Konstitution abhängt, so ist leicht einzusehen, daß in einer Körperklasse, wo einmal flüssige Entmischung beobachtet worden ist, ein Schneiden der Schmelzkurven sehr leicht eintreten kann. Trägt man die Schmelzkurven der drei Oxybenzoesäuren in die gleiche Zeichnung ein (Fig. 1), so sieht man, daß bei 105° ein Schnittpunkt der Ortho- mit der Meta- und Parasäure, bei 98° wahr-

<sup>1</sup> Heterogene Gleichgewichte, II, 322.



scheinlich ein Schnittpunkt der Meta- und Parasäure vorliegt. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte ist somit:  $o < m < p$ . Die Reihenfolge der Löslichkeiten im Wasser über  $105^\circ$   $o > m > p$ , unterhalb  $105^\circ$   $p > m > o$ . Es ist daher klar, daß diese Beispiele zur Bestätigung obiger Regel unglücklich gewählt waren. Ebenso wenig sind derartige Beispiele zur Prüfung der Regel von Findlay<sup>1</sup> geeignet.

### Zusammenhang zwischen Konstitution und Löslichkeit.

Ausgehend von der Annahme, daß der geschlossene Ring der Typus der Sättigungskurve für zwei flüssige Phasen ist, hat Timmermans<sup>2</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß man durch Variieren des äußeren Druckes die Löslichkeitsringe zweier binärer Systeme homologer Körper gleichmachen kann. Wäre diese Gleichheit auch dem absoluten Betrage nach zutreffend, d. h. würden die entsprechenden kritischen Lösungstemperaturen ebenfalls zusammenfallen, wenn unter äußerem Drucke die Weite des Ringes gleich geworden ist, so würde zur systematischen Behandlung obiger Frage nach dem Zusammenhange zwischen Konstitution und Löslichkeit die Untersuchung eines der beiden kritischen Lösungspunkte genügen. Obwohl nun in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle nur der eine der beiden kritischen Lösungspunkte dem Experiment zugänglich ist, so wäre unter obiger Voraussetzung die Lösung der Frage eine leichte. Nun hat sich aber schon bei einem der ersten Fälle:<sup>3</sup>  $\beta$ -Picolin und Pipecolin mit Wasser gezeigt, daß die Löslichkeitsringe verwandter Körper sich überlagern, d. h. obige Voraussetzung nicht zutrifft. Daraus ist zu schließen, daß die Untersuchung einer kritischen Lösungstemperatur die Beantwortung obiger Frage nicht geben kann. Beschränkt man sich jedoch auf homologe Körper, so scheinen tatsächlich die Ringe konzentrisch zu sein. Aber auch bei Körpern, welche zur selben Körperklasse gehören, dürften die kritischen Lösungspunkte vergleichbare Konstanten sein, doch

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 41, 28, und 42, 110 (1902).

<sup>2</sup> Bull. Soc. Chim. Belg., 23, 129 (1909).

<sup>3</sup> Flaschner, Trans. Chem. Soc., 95, 671.

muß man besonders bei kleinen Differenzen sie nur unter Vorbehalt als vergleichbar betrachten.

### Über den Einfluß des flüssigen Entmischungsgebietes auf die Gestalt der Schmelzkurven.

Es liegen bisher zwei Formeln vor, welche der Gestaltänderung der Schmelzkurve in der Nähe flüssiger Entmischung Rechnung tragen. Die eine stammt von van der Waals,<sup>1</sup> die andere von van Laar.<sup>2</sup> Erstere lautet:<sup>3</sup>

$$\frac{d \ln c}{dT} = - \frac{Q}{RT^2(1-c) \left( \frac{\partial \ln p}{\partial c} \right)_T}.$$

Der partielle Differentialquotient sieht eine S-förmige Kurve für den Fall voraus, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels durch Erhöhung des Zusatzes steigt, d. h. flüssige Entmischung stattfindet. Für  $\frac{\partial \ln p}{\partial c} = 0$  müßte die Kurve in diesem Punkt einen horizontalen ( $T$  ist Ordinate,  $c$  Abszisse) Inflexionspunkt zeigen, und zwar dort, wo sich kritischer Lösungspunkt und Schmelzkurve berühren. Wenn schließlich  $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$  einen Wert zwischen  $-\frac{1}{1-c}$  und 0 besitzt, so tritt in der Schmelzkurve ein Inflexionspunkt ein, dessen Tangente bei der Berührung mit dem flüssigen Entmischungsgebiete horizontal wird. Daraus ist bereits zu ersehen, daß sich die Nähe des flüssigen Entmischungsgebietes durch den Grad der Neigung der Inflexionstangente bemerkbar machen wird. Da obige Gleichung den Zusammenhang von Schmelzkurve und Dampfdruck regelt, so ergeben sich zwei Wege, um den Einfluß der flüssigen Entmischung zu berücksichtigen.

1. Man bestimmt den Dampfdruck in Abhängigkeit von der Konzentration und daraus die Gestalt der Schmelzkurve.

<sup>1</sup> Versl. der kon. Akad. Amsterdam, 22, 2 (1885).

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 63, 224.

<sup>3</sup> Eine einfache Ableitung siehe Rothmund, Löslichkeit, p. 49.

Das setzt voraus, daß man entweder diese Abhängigkeit fallweise experimentell ermittelt oder eine allgemeine Beziehung kennt, welche den Dampfdruck als Funktion der Entfernung des flüssigen Entmischungsgebietes ausdrückt.

2. Man benützt eine solche Formel der Schmelzkurve, welche Inflexion vorhersehen läßt, und stellt jenen Ausdruck derselben, welcher die Inflexion bedingt, als eine Funktion der Entfernung des kritischen Lösungspunktes dar. Van Laar (l. c.) hat nun eine solche allgemeine Formel aus dem thermodynamischen Potential hergeleitet, welche für den Fall, daß die Mischbarkeit der festen Phasen verschwindet, für den einen Kurvenast die Gestalt annimmt:

$$-\frac{q + (\alpha_1 + T\gamma)x^2}{T} = \frac{q}{T_0} - R \ln(1-x).$$

Darin bedeuten:

$q$  die Schmelzwärme der reinen Komponente;

$x$  die Molekularzusammensetzung der Zusatzkomponente;

$T$  die Schmelztemperatur der Mischung;

$T_0$  den Schmelzpunkt der reinen Komponente ( $x=0$ );

$\alpha_1$  und  $\gamma$  sind Konstanten (eigentlich schwache Funktionen von  $x$ ).

Van Laar zeigt, daß  $T\gamma$  neben  $\alpha_1$  vernachlässigt werden kann, und berechnet für  $\alpha_1 = \frac{\alpha}{(1+rx)^2}$ . Darin ist  $\alpha$  eine Funktion der van der Waals'schen Konstanten  $a$  und  $b$  und  $r$  eine Funktion von  $b_1$  und  $b_2$ . Somit erhält man als endgültige Form:

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \frac{RT_0}{q} \ln(1-x)} = T_0 \frac{1 + \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \vartheta \ln(1-x)}.$$

Diese Formel hat van Laar an der Schmelzkurve Sn—Hg sehr befriedigend verifiziert.<sup>1</sup> Ist die Schmelzwärme der reinen Komponente bekannt, so läßt sich  $\vartheta$  ausrechnen, wenn nicht, so

<sup>1</sup> K. Akad. Amsterdam, 11, 2 (1903).



läßt es sich aus der Anfangsrichtung der Kurve  $\frac{dT}{dx} = -\frac{RT_0^2}{q}$  bestimmen. Zuzufolge ihrer Bedeutung wollen wir nun  $\beta$  als Funktion der Entfernung des kritischen Lösungspunktes ansehen. Im folgenden wurden verschiedene Kurven berechnet, indem in die Werte des Systems Sn—Hg

$$\beta = 0.0453, \quad r = -0.74, \quad \vartheta = 0.396$$

für  $\beta$  verschiedene Werte, anfangend von der Idealkurve  $\beta = 0$  bis  $\beta = 0.1$ , eingeführt wurden.

Für  $\beta = 0$

$x$ ....	0.25	0.5	0.75	0.95
$T$ ....	181	125	54	-42;

für  $\beta = 0.02$

$T$ ....	181	128	72	6;
----------	-----	-----	----	----

für  $\beta = 0.045$

$T$ ....	182	134.5	95	65;
----------	-----	-------	----	-----

für  $\beta = 0.06$

$T$ ....	183	138	110	100;
----------	-----	-----	-----	------

für  $\beta = 0.08$

$T$ ....	183	143	127	147;
----------	-----	-----	-----	------

für  $\beta = 0.1$

$T$ ....	184	148	146	194.
----------	-----	-----	-----	------

Vereinigt man diese Werte in einem Diagramm, so erhält man das gleiche Bild (Fig. 2), wie es der eine von uns<sup>1</sup> an den Systemen:  $\gamma$ -Picolin—ZnCl<sub>2</sub> und Alkohole beobachtet hat. Auch in quantitativer Beziehung stimmt der Verlauf der experimentell bestimmten Schmelzkurven mit der van Laar'schen Gleichung ziemlich überein. Aus der Anfangsrichtung ergibt sich der Wert  $\vartheta = 0.120$ . Die beiden Konstanten  $\beta$  und  $r$  wurden durch

<sup>1</sup> Flaschner, l. c.

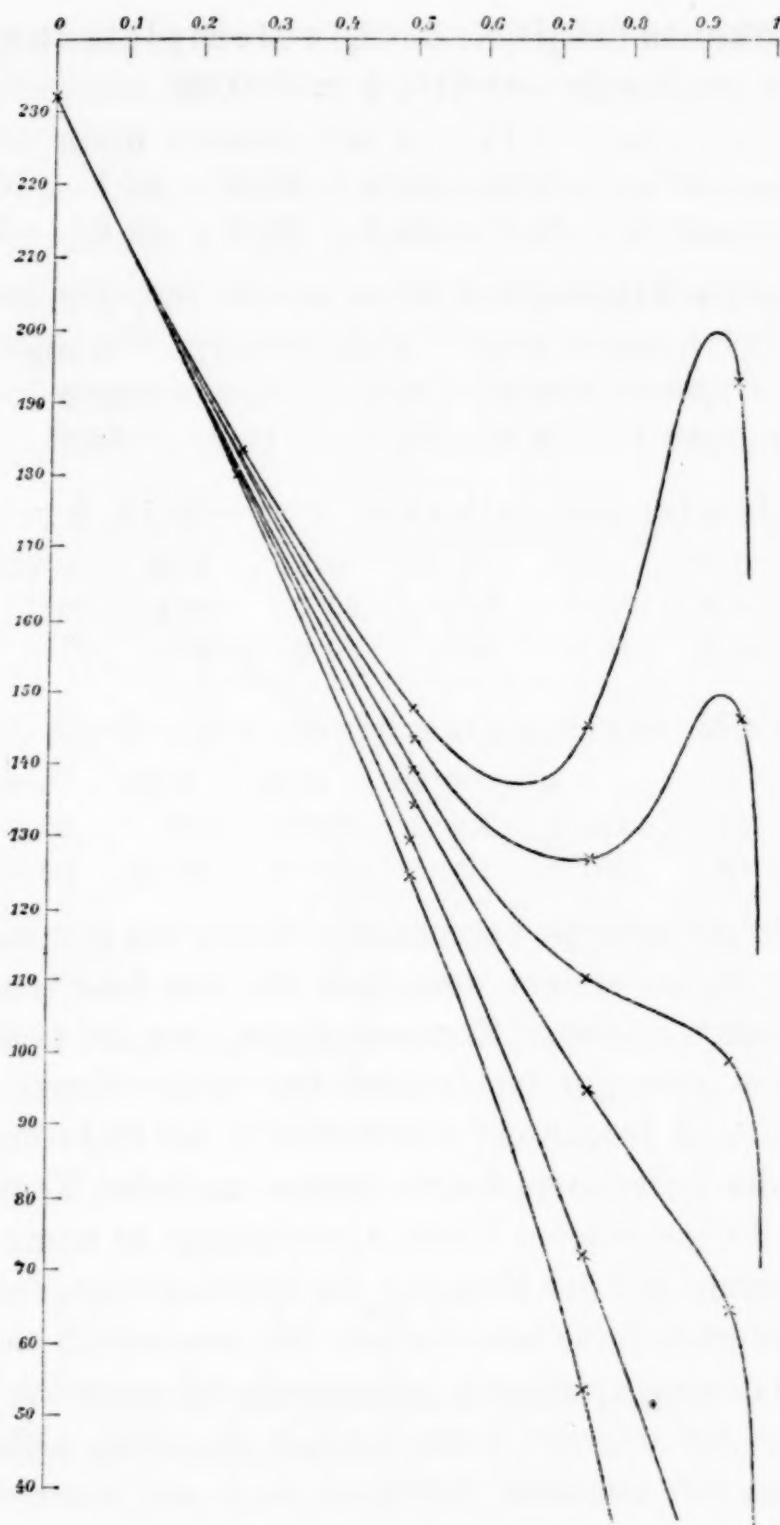


Fig. 2.

Einsetzen der verschiedenen Schmelzpunkte und Konzentrationen und Auswahl eines Durchschnittswertes ermittelt.

Idealkurve:  $\beta = 0$ .

$x$ .....	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9
$T$ .....	101.1	87.0	67.7	54.0	32.6

Zinksalz ( $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ZuCl}_2$ ) + Methylalkohol:

$$r = -0.810, \beta = 0.0086.$$

$x$ .....	0.55	0.73	0.86	0.91	0.943	0.968
$T$ gef.....	86.4	73.5 <sup>1</sup>	64.2	60.5	56.7	52.0
$T$ ber.....	85.9	73.3	64.4	60.8	56.8	50.7

Zinksalz + Äthylalkohol:  $r = -0.767, \beta = 0.0144.$ 

$x$ .....	0.52	0.70	0.814	0.874	0.918	0.957
$T$ gef.....	88.7	78.8	73.1	71.0	68.5	64.5
$T$ ber.....	89.2	79.0	73.5	71.0	68.5	62.9

Zinksalz + Isobutylalkohol:  $r = -0.73, \beta = 0.0218.$ 

$x$ .....	0.35	0.57	0.70	0.81	0.88	0.926	0.961
$T$ gef.....	98.6	87.5	82.7	80.0	78.4	76.7	72.5
$T$ ber.....	99.6	88.4	83.0	80.0	78.4	77.0	71.0

Zinksalz + Methylhexylcarbinol:  $r = -0.40, \beta = 0.101.$ 

$x$ .....	0.28	0.47	0.62	0.72	0.80	0.90	0.96
$T$ gef.....	104.0	101.8	100.3	100.2	100	97.7	91.7
$T$ ber.....	106.1	101.6	100.5	100.4	99.5	93.6	76.0

Vergleicht man die berechneten Werte mit den gefundenen (siehe Fig. 3), so ersieht man, daß die van Laar'sche Formel bis zu ziemlich geringen Konzentrationen hin die tatsächlichen Verhältnisse sehr gut wiedergibt. Bei hohen Konzentrationen des Zusatzes ist jedoch ein Abweichen in der Richtung bemerkbar, daß die berechnete Kurve früher zu tiefen Temperaturen sinkt als die gefundene. Diese Abweichung ist keine zufällige, sondern nimmt mit der Neigung der Inflexionstangente zu. Bei geringen Werten derselben stimmen die theoretisch berechneten Werte mit den experimentell gefundenen bis zu tiefen Temperaturen sehr gut überein (siehe System Sn—Hg). Offenbar tritt bei Kurven mit stärkerer Inflexion noch ein weiterer Einfluß auf, welcher um so mehr vernachlässigt werden kann, je mehr sich die Kurve der Idealform nähert. Wir haben nun oben ein Glied  $T\gamma$  vernachlässigt. Berücksichtigt man dieses, so erhält man:

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \vartheta \ln(1-x) - sx^2}.$$

<sup>1</sup> Offenbar zu hoch gefunden.



Aber weder in dieser Gestalt noch als lineare oder logarithmische Funktion von  $x$  ist die weitere Konstante  $s$  imstande, die Gleichung zu verbessern.

Die van Laar'sche Gleichung gibt somit annähernd den richtigen Ausdruck für den experimentellen Befund, doch ist sie in ihrer einfacheren Gestalt nicht vollständig korrekt. Deshalb sowie wegen der geringen Zahl der experimentellen Beobachtungen und andererseits, weil die Konstanten  $\beta$  und  $r$  voneinander abhängig sind, wurde nicht versucht,  $\beta$  als Funktion der Ent-

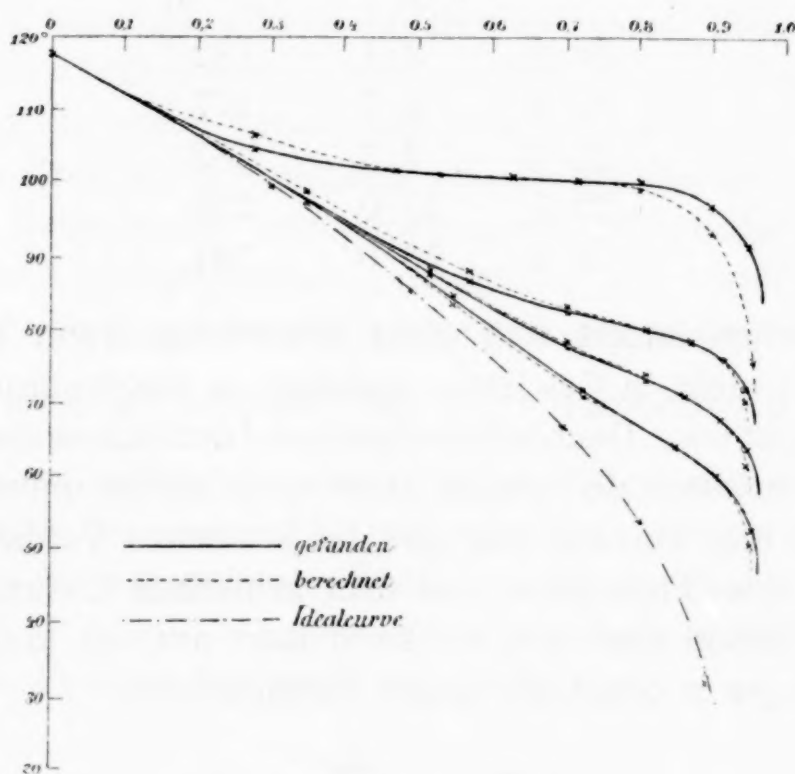


Fig. 3.

fernung des Entmischungsgebietes darzustellen, wiewohl ein Parallelismus unverkennbar ist.

$\Delta t$ .....	58.6	37.6	25.0	3.2
$\beta$ .....	0.0086	0.0144	0.0218	0.101
$r$ .....	-0.810	-0.767	-0.73	-0.40

Dagegen hat sich aus den früheren Experimenten eine empirische Beziehung ergeben, welche die Gestalt der Schmelzkurve in Abhängigkeit zur Entfernung des kritischen Lösungspunktes bringt. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß bei einer Entfernung 0 die Schmelzkurve eine horizontale

Tangente besitzen muß.<sup>1</sup> Andererseits ergibt sich aus Fig. 3, daß mit zunehmender Entfernung des flüssigen Entmischungsgebietes der Inflexionspunkt gegen den steilen Ast der Kurve sich verschiebt. Daraus ergab sich die empirische Regel, daß in der Nähe des kritischen Lösungspunktes das Produkt aus Tangente im Inflexionspunkt und Entfernung von der kritischen Lösungstemperatur eine Konstante ist. Im Falle der Systeme:  $\gamma$ -Picolin— $\text{ZnCl}_2$ +Alkohole:

$\Delta t$	$\frac{dc}{dt}$	$\Delta t \times \frac{dc}{dt}$
58·6	3·1	182
37·6	4·7	177
25·0	7·3	182
22·5	10·0	225
3·2	56·0	181

Natürlich ändert sich diese Beziehung, wenn die Konzentration nicht in Gewichts-, sondern in Molekularprozenten ausgedrückt wird. Doch scheint letztere Ausdrucksweise immerhin problematisch und wurde daher nicht weiter untersucht.

Geht man von der Analogie des kritischen Verdampfungspunktes einer Flüssigkeit und dem kritischen Lösungspunkte zweier Flüssigkeiten aus, so kann man mit der idealen Gasgleichung  $pv = \text{const.}$  die ideale Schmelzkurve

$$T = \frac{T_0}{1 - \Phi \ln(1-x)}$$

vergleichen. Bei gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle geht die erstere in die van der Waals'sche Gleichung über, während wir als adäquaten Ausdruck für die letztere die van Laar'sche Gleichung annehmen können. Das Auftreten der festen Phase stört die Analogie nicht, da die Änderung ihres Schmelzpunktes nur ein Maß der Entfernung des kritischen Lösungspunktes ist, wofür man auch irgend eine andere kolligative Eigenschaft, wie den Dampfdruck, benützen könnte.<sup>2</sup> Unter dieser Annahme

<sup>1</sup> Siehe auch van Laar, Zeitschr. für phys. Chemie, 64, 274 (1908).

<sup>2</sup> Vgl. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg., 23, 142.

entspricht somit der Änderung des Gasdruckes die Änderung der Schmelztemperatur (Änderung des osmotischen Druckes) und der Änderung des Gasvolumens die Konzentrationsänderung der Lösung. Einer Gasisotherme entspricht daher die Schmelzkurve eines bestimmten Systems. Will man nun verschiedene Gasisothermen mit einer Schar von Schmelzkurven vergleichen, so kann man den Unterschied zwischen einer idealen und »abweichenden« Isotherme auf die Weise bei Schmelzkurven verifizieren, indem man als Zusatzkörper einen solchen wählt, welcher mit der ersteren Substanz eine mehr oder weniger ideale Schmelzkurve gibt als das frühere System. Ebenso wie die Neigung der Inflexionstangente bei den Gasisothermen von der Nähe des kritischen Verdampfungspunktes abhängen wird, so wird der Grad der Abweichung von der idealen Schmelzkurve, d. i. die Neigung der Inflexionstangente, die Entfernung des kritischen Lösungspunktes wiedergeben. Es wurde nun versucht, an der Hand der Gasisothermen des Isopentan, welche Sydney Young<sup>1</sup> bestimmt hat, obige Beziehung  $\Delta t \times \frac{dv}{dp} = \text{const.}$  zu verifizieren. Die kritische Temperatur ist  $187.8^\circ$ , das kritische Volumen  $4.26$ . Doch wurde, da sich der Inflexionspunkt etwas nach größeren Volumina verschiebt, die Tangente zwischen  $4.7$  und  $5.1$  gewählt, was jedoch in der Nähe des kritischen Punktes keinen großen Einfluß hat.

$t$ .....	$190^\circ$	$195^\circ$	$200^\circ$	$205^\circ$	$210^\circ$	$222^\circ$
$dv$ pro 1 cm Druck- erhöhung .....	0.0635	0.0185	0.0107	0.0079	0.0055	0.0039
$\Delta t \times \frac{dv}{dp}$ .....	0.140	0.133	0.130	0.136	0.122	0.125

Wenn nun diese Beziehung  $E$  für jede Substanz charakteristisch ist, schien es interessant zu untersuchen, in welcher Beziehung diese Produkte zueinander stehen bei chemisch ähnlichen Substanzen, wie den substituierten Benzoesäuren, wobei der Zusatzkörper, Wasser, derselbe war.

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 29, 193 (1899).



### Methode.

Handelt es sich wie im vorliegenden Falle um einen oberen kritischen Lösungspunkt, so läßt sich derselbe, wenn er durch Inflexion der Schmelzkurve angezeigt wird, nur dann experimentell feststellen, wenn das System unterkühlungsfähig ist. Man befindet sich im metastabilen Gebiete, welches an und für sich zwar vollständig stabil ist, aber durch Krystallkeime wird die Übersättigung ausgelöst. Tritt in diesem Gebiet flüssige Entmischung auf, so ist sie leicht zu beobachten. Wenn aber bei weiterem Abkühlen keine Entmischung eintritt, so gelangt man zu einem Punkte, wo freiwillige Krystallisation eintritt. Liegt der Entmischungspunkt unter dieser »metastabilen Grenze«, so ist er direkt experimentell nicht zugänglich. Was nun die Gestalt dieser metastabilen Grenze anbetrifft, so haben Miers und Miss Isaac<sup>1</sup> und Hartley und Thomas<sup>2</sup> gezeigt, daß sie bei normaler Gestalt der Schmelzkurve parallel zu derselben verläuft. Dies trifft, wie Fig. 8 zeigt, auch bei einer inflektierten Gestalt zu. In solchen Fällen gelang es, durch einen Kunstgriff, wie er bereits früher<sup>3</sup> zur Anwendung kam, die kritische Lösungstemperatur festzustellen. Durch Zufügen einer dritten Substanz, die nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich ist, wird nach Timmermans<sup>4</sup> die obere kritische Lösungstemperatur erhöht. Durch genügenden Zusatz kann es gelingen, denselben ins metastabile, eventuell ins labile Gebiet zu bringen.

Ist nun die Menge des jedesmal hinzugefügten dritten Körpers bekannt, so kann man durch eine einfache Extrapolation den kritischen Lösungspunkt für eine Konzentration Null des dritten Körper feststellen. Es ist der Kontrolle wegen zweckmäßig, diese Aussalzung mit mehreren Körpern vorzunehmen (siehe Fig. 9). Alle extrapolierten Nullwerte müssen identisch sein. Da nun diese Extrapolation graphisch

---

<sup>1</sup> Trans. Chem. Soc., 89, 413 (1906).

<sup>2</sup> Trans. Chem. Soc., 39, 1016 (1906).

<sup>3</sup> Bruni, Rend. Acc. dei Lincei, 1899, p. 141; Flaschner, l. c.

<sup>4</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 58, 129 (1907).

erfolgt, so ist klar, daß besonders in Fällen, wo die Entmischung tief unter der metastabilen Grenze erfolgt, die Extrapolation um einige Grade falsch sein kann. Die Anwendbarkeit der Methode hat ihre Grenzen in der Löslichkeit der dritten Substanz.

Die verwendeten Substanzen waren meist Präparate von Kahlbaum, welche, soweit es bei den zur Verfügung stehenden Mengen möglich war, fraktioniert umkrystallisiert wurden.<sup>1</sup> Einige Halogenbenzoesäuren wurden aus den entsprechenden Amidosäuren dargestellt. Die Methode war die wohlbekannte synthetische von Alexejeff zur Bestimmung des Sättigungspunktes der flüssigen Phasen. Die Bestimmung wurde in geschlossenen Glasröhrchen vorgenommen. In diese wurden die entsprechenden Mengen der Säure eingewogen, sodann Wasser mittels einer Kapillare eingetröpfelt und hierauf abermals gewogen. Die Zusammensetzung wird immer in Gewichtsprozenten der Säure angegeben. Ein einmal gefülltes Röhrchen wurde in der Regel nur zu einem Versuche verwendet, da die Säuren sich bei höheren Temperaturen etwas zersetzen und so den Lösungspunkt beeinflussen könnten. Als Schmelzpunkt wurde jene Temperatur angesehen, bei welcher der letzte Krystall verschwindet. Dabei wurde mittels eines Elektromotors kräftig geschüttelt und bei beginnendem Schmelzen die Heizung so reguliert, daß die Temperatur in 5 Minuten um zirka  $0.1$  bis  $0.3^{\circ}$  stieg. Sorgt man dafür, daß die feste Säure sehr fein zerrieben ist, so kann man unter diesen Bedingungen und bei Temperaturen von  $200$  bis  $50^{\circ}$  ziemlich scharfe Schmelzpunkte erhalten, deren Genauigkeit bis auf  $\pm (0.1 \text{ bis } 0.2)^{\circ}$  definiert sein dürfte. Als Heizflüssigkeit diente ein Schwefelsäurebad. Zur Orientierung wurde zunächst eine Mischung von etwa  $40\%$  Säure und  $60\%$  Wasser langsam erhitzt. Da können nun drei Fälle auftreten:

1. Es schmilzt die feste Substanz zu einer zweiten flüssigen Phase. Bei weiterem Erhitzen erreicht man den oberen kritischen Lösungspunkt.

---

<sup>1</sup> Für einige Präparate sind wir Herrn Prof. Collie (University College London) zu großem Danke verpflichtet.

2. Die feste Phase löst sich bei einer bestimmten Temperatur vollständig, beim Abkühlen tritt im metastabilen Gebiete der kritische Lösungspunkt auf.

3. Die feste Phase löst sich vollständig, beim Abkühlen tritt an der metastabilen Grenze freiwillige Krystallbildung ein. In diesem Falle wird der früher erwähnte Kunstgriff des Aussalzens zur Bestimmung des kritischen Lösungspunktes zur Anwendung gebracht.

Ist man so über die Gestalt des Diagrammes im allgemeinen orientiert, so bestimmt man die einzelnen Punkte von 10 zu 10% genau.

### Oxybenzoesäuren.

Die Salicylsäure ist schon von Alexejeff bestimmt worden, doch wurde sie wiederholt und wenig abweichende Resultate gefunden, welche in Fig. 4 zum Diagramm vereinigt sind.

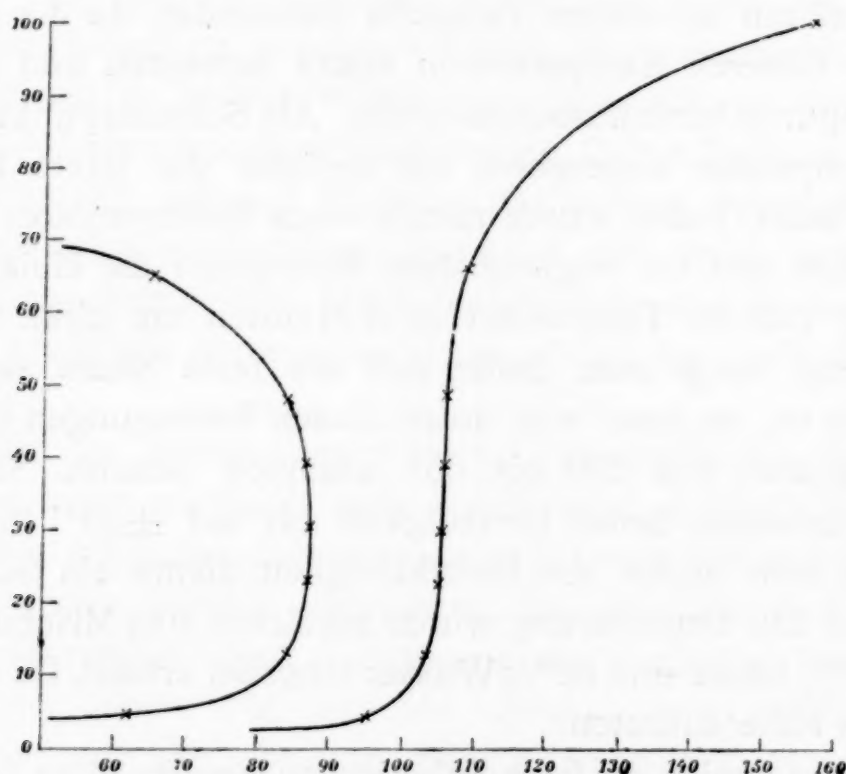


Fig. 4.

Gewichtsprocente . . . . .	100	81.3	65.4	48.9	39.5	30.1
Schmelztemp. . . . .	156.5	117.8	108.0	105.8	105.5	105.2
Entmischungstemp. . . . .	—	—	65.5	84.4	86.2	86.9
Krit. Opaleszenz . . . . .	—	—	—	schwach	stark	



Gewichtsprocente .....	22·7	13·0	4·6
Schmelztemp. ....	104·9	103·7	95·0
Entmischungstemp. ....	87·2	84·2	61·2
Krit. Opaleszenz .....	schwach	—	—

**Metaoxybenzoesäure (Fig. 5).**

Gewichtsprocente .....	100	90·8	77·9	70·0	60·0	49·0
Schmelztemp. ....	199·8	175·6	143·4	131·4	119·2	108·8
Metastab. Grenze .....	189	156	127	110·4	94·0	75·5

Gewichtsprocente .....	39·8	30·0	20	9·9
Schmelztemp. ....	103·2	98·0	90·8	78·2
Metastab. Grenze .....	73	64	54	40·6

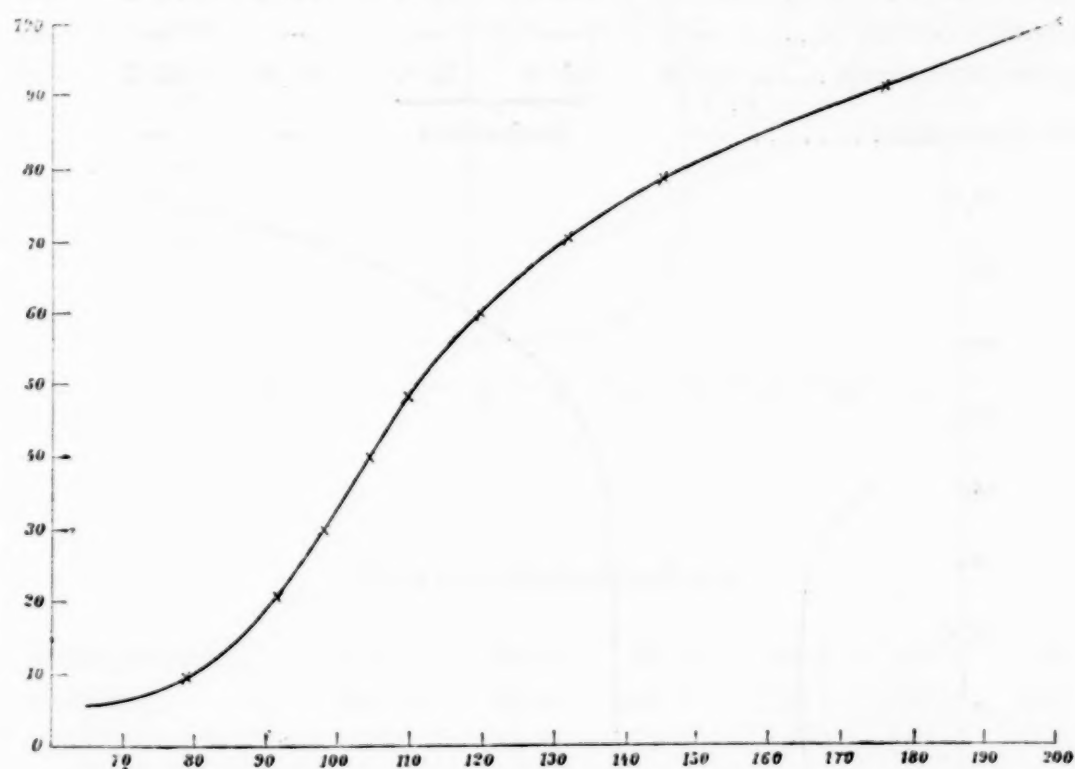


Fig. 5.

Eine geeignete dritte Substanz, welche löslich genug wäre, um Aussalzung zu bewirken, konnte nicht gefunden werden.

**Paraoxybenzoesäure.**

Gewichtsprocente .....	100	90·4	80·0	69·2	59·6	50·0
Schmelztemp. ....	213·0	180·6	154·4	134·0	120·0	111·8
Metastab. Grenze .....	178	130	118	107	96	89

Gewichtsprocente .....	40·1	29·5	19·8	10·0
Schmelztemp. ....	104·4	97·4	90·0	77·0
Metastab. Grenze .....	80	74	64	55

Aussalzung der zweiten flüssigen Phase konnte auch hier nicht erreicht werden.

### Orthonitrobenzoesäure (Fig. 6).

Gewichtsprozent	100	94.3	87.0	78.6	69.4	59.6
Schmelztemp.	148.0	121.4	105.0	90.6	83.0	79.8
Metastab. Grenze	130	108	87	68	61	57
Entmischungstemp.	—	—	—	—	—	—
Krit. Opaleszenz	—	—	—	—	—	—
Gewichtsprozent	49.5	39.4	29.8	20.0	10.0	5.0
Schmelztemp.	79.0	78.4	78.0	77.4	75.2	69.0
Metastab. Grenze	—	—	—	—	—	45
Entmischungstemp.	51.6	52.0	52.0	51.6	46.2	—
Krit. Opaleszenz	—	beobachtet		—	—	—

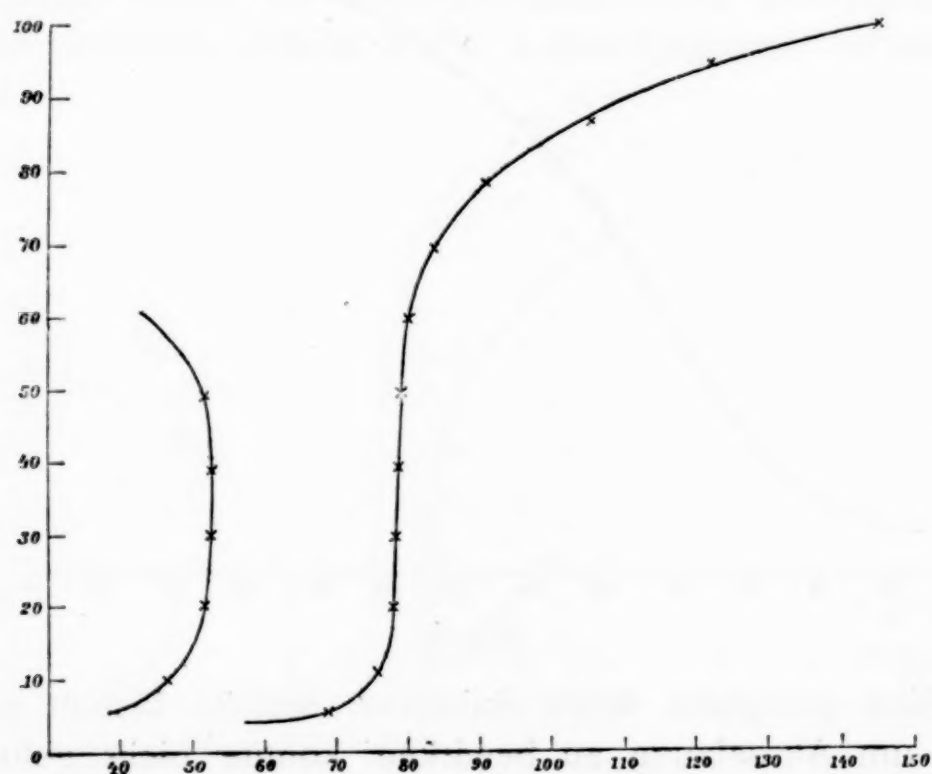


Fig. 6.

### Metanitrobenzoesäure (Fig. 7).

Gewichtsprozent	100	94.3	90.0	80.0	74.4	66.9	57.4
Schmelztemp.	140.4	111.2	102.6	86.0	80.2	77.8	77.6
Entmischungstemp.	—	—	—	—	55.0	87.4	101.0
Krit. Opaleszenz	—	—	—	—	—	—	—

Gewichtsprocente . . . .	49·4	40·0	29·9	19·7	10·0	6·0	2·0
Schmelztemp. . . . .	77·4	77·3	77·4	77·6	77·2	77·2	63·2
Entmischungstemp. . . .	106·3	107·2	107·5	106·0	98·5	77·6	—
Krit. Opaleszenz . . . .	—	beobachtet			—	—	—

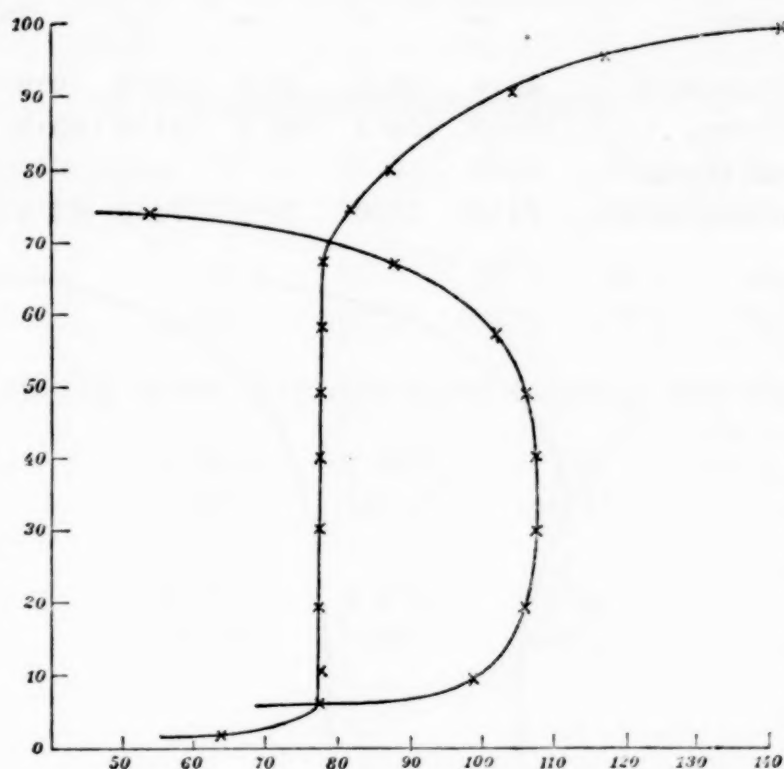


Fig. 7.

## Paranitrobenzoesäure.

Gewichtsprocente . . . .	100	87·0	78·4	70·5	60·0	49·6
Schmelztemp. . . . .	237·0	198·0	182·5	174·4	167·4	164·2
Metastab. Grenze . . . .	235	188·5	172·5	162·6	156·0	153·0

Gewichtsprocente . . . .	39·7	30·0	19·6	10·0	5·0
Schmelztemp. . . . .	162·6	160·4	157·4	151·4	143·0
Metastab. Grenze . . . .	150·6	147·0	145·6	139·0	128·0

Eine 40prozentige Lösung der Säure wurde mit folgenden Mengen Benzophenon ausgesalzen, wobei stets starke kritische Opaleszenz beobachtet wurde.

Prozent Benzophenon . . . .	5·8	6·7	7·9	10·9
Entmischungstemp. . . . .	147	151	157	172

Daraus läßt sich für 0% Benzophenon eine kritische Lösungstemperatur von 118° extrapolieren.



**Orthoamidobenzoessäure (Fig. 8).**

Gewichtsprocente . . . .	100	95	87.2	80.0	69.7	67.0	59.4
Schmelztemp. . . . .	144.6	128.4	116.2	112.0	107.8	—	105.6
Metastab. Grenze . . . .	115	94	83	75	72	—	—
Entmischungstemp. . . .	—	—	—	—	—	73.0	75.8

Gewichtsprocente . . . .	49.4	38.0	30.6	18.5	9.9	4.8
Schmelztemp. . . . .	105.0	104.4	103.4	101.4	95.8	83.6
Metastab. Grenze . . . .	—	—	—	—	—	56.2
Entmischungstemp. . . .	78.0	78.0	78.0	74.6	62.4	—

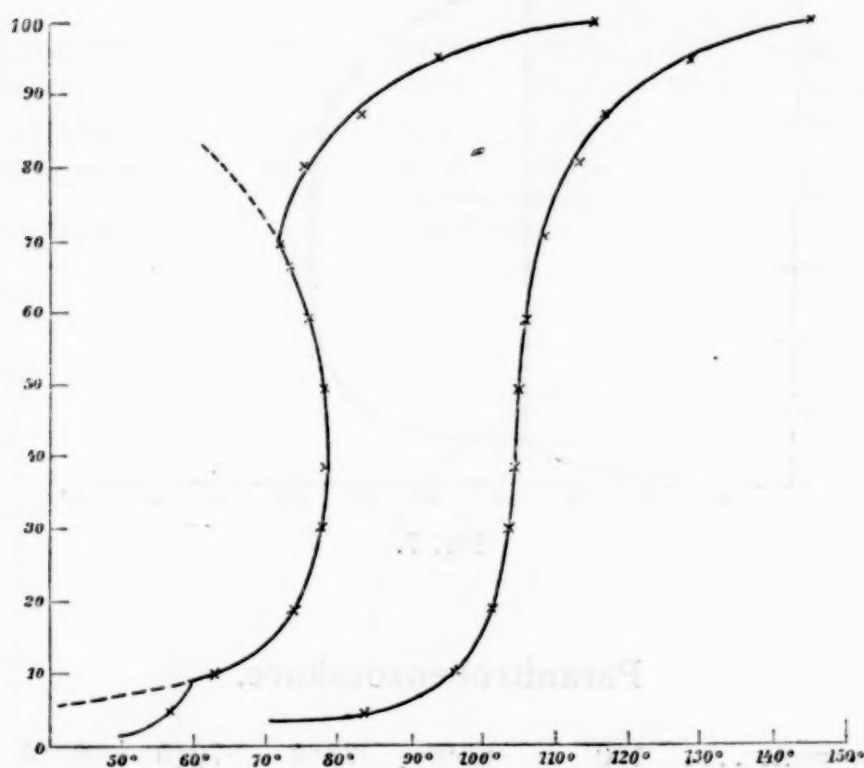


Fig. 8.

Die Lösungen verfärbten sich derart, daß keine kritische Opaleszenz beobachtet werden konnte.

**Metaamidobenzoessäure.**

Gewichtsprocente . . . . .	100	94.2	85.7	77.1	61.2	52.1
Schmelztemp. . . . .	174.4	156.6	143.0	133.0	123.2	120.2

Gewichtsprocente . . . . .	39.3	30.0	19.9	8.9	4.6
Schmelztemp. . . . .	116.5	113.8	109.2	99.0	77.8

Aussalzung einer 40prozentigen Lösung mit Benzophenon:

3%	4.8%	6.0%
103°	129°	148°;

mit Kampfer:

5.5%	6.6%	8.3%	9.0%
101°	107°	122.5°	128.5°

Daraus extrapoliert man eine kritische Lösungstemperatur von 66°.

**Paraamidobenzoesäure.**

Gewichtsprocente	100	94.5	88.0	80.0	68.2	60.1
Schmelztemp.	186.0	158.0	144.8	132.0	123.4	119.2
Gewichtsprocente	50.2	39.5	30.0	20.1	10.0	5.0
Schmelztemp.	115.2	112.2	109.0	103.6	94.0	82.2

Aussalzung einer 40prozentigen Lösung mit Naphthalin:

1.66%	2.28%	3.2%
98°	120.0°	148.0°;

mit Benzil:

2.7%	4.6%	6.0%
92.4°	122°	144°;

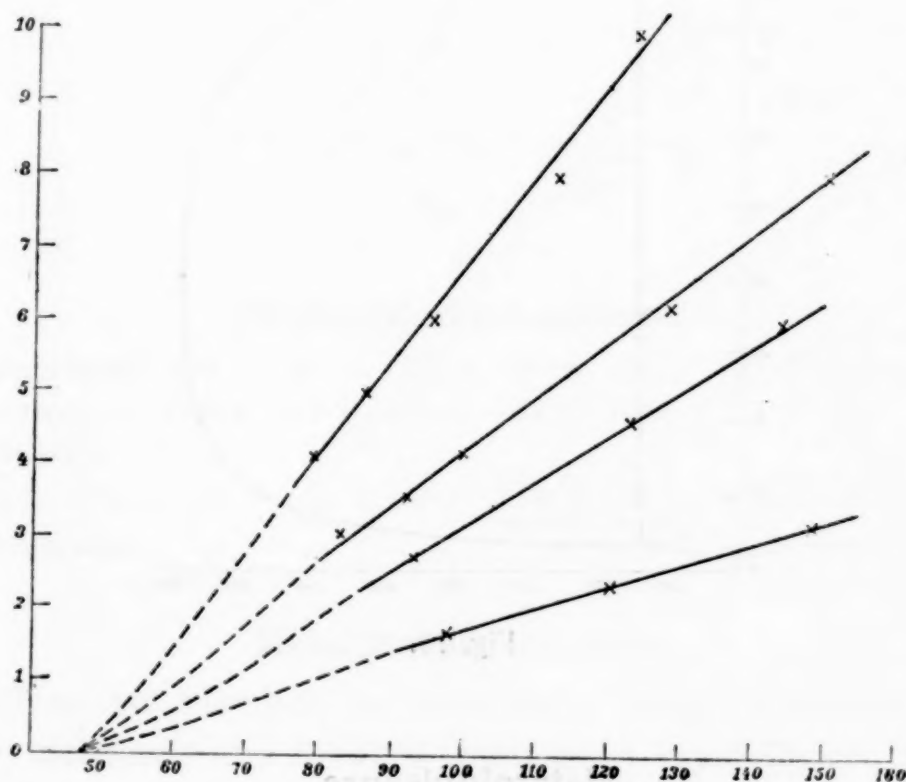


Fig. 9.

mit Benzophenon:

3.1%	3.5%	4.1%	6.2%	8.0%
83.8°	92.0°	99.5°	128.2°	150.0°;

mit Kampfer:

4.1%	5.0%	6.0%	8.0%	10.0%
79.4°	86.2°	95.0°	112.0°	126.4°.

Wie Fig. 9 zeigt, führt die Extrapolation auf 0% Zusatz bei allen vier Zusatzkörpern zum gleichen Punkte, zirka 47°, dem kritischen Lösungspunkte der reinen Mischung.

### Orthotoluylsäure (Fig. 10).

Gewichtsprocente . . . . .	100	89.5	69.2	39.7	10.0
Schmelztemp. . . . .	104.0	95.0	94.8	94.6	94.0
Entmischungstemp. . . . .	—	108.0	150.4	158.6	147.6
Krit. Opaleszenz . . . . .	—	—	schwach	stark	schwach

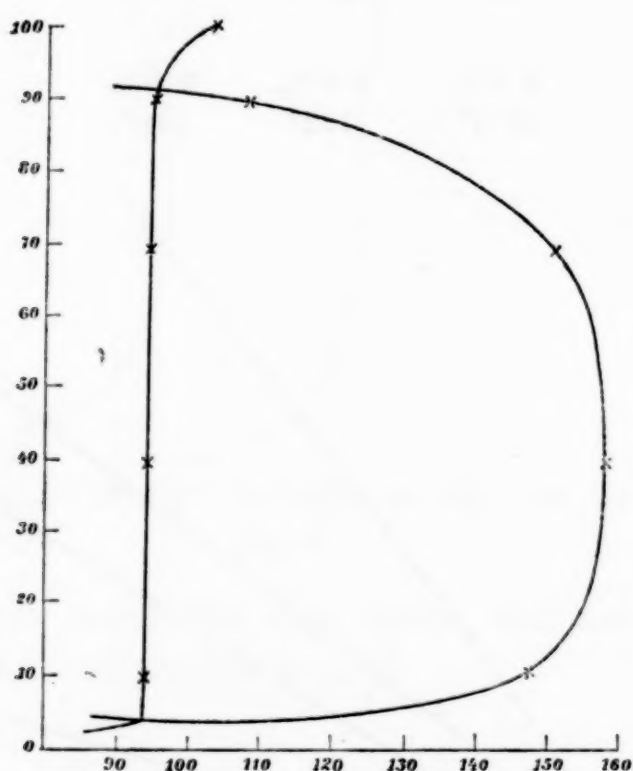


Fig. 10.

### Metatoluylsäure.

Gewichtsprocente . . . . .	100	90.6	78.3	69.6	40.0	9.9	2.6
Schmelztemp. . . . .	110	99.6	97.4	97.6	96.6	96.0	96.0
Entmischungstemp. . . . .	—	89.4	132.6	147.0	160.4	153	111
Krit. Opaleszenz . . . . .	—	—	—	schwach	stark	—	—



**Paratoluylsäure (Fig. 11).**

Gewichtsprocente. 100	87.0	80.4	68.3	54.9	40.0	25.0	9.9
Schmelztemp. ....	179.4	155.0	148.0	146.4	—	145.6	—
Entmischungs-							
temp.....	—	—	—	146	155	158	158.2
Krit. Opaleszenz..	—	—	—	—	schwach	stark schwach	—

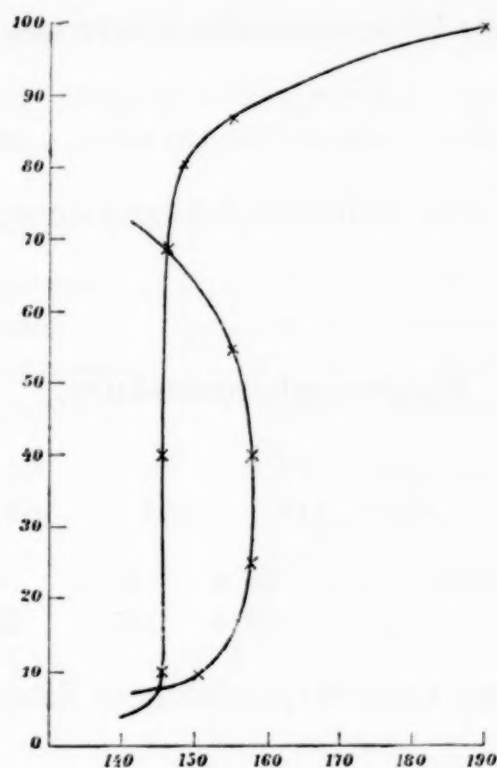


Fig. 11.

**Orthochlorbenzoesäure.**

Gewichtsprocente. 100	87.7	76.1	62.9	48.7	34.9	19.3	5.5
Schmelztemp. ....	139.5	113.0	104.8	104.6	104	104.4	100.8
Entmischungs-							
temp.....	—	—	—	115.2	126	126.2	125.9
Krit. Opaleszenz..	—	—	—	schwach	stark schwach	—	—

**Metachlorbenzoesäure.**

Diese ist ziemlich schwer ganz weiß zu erhalten; sie wurde mehrmals aus Alkohol fraktioniert krystallisiert, sodann öfter aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Gewichtsprocente. 100	87.1	75.8	60.2	51.3	34.3	18.9	4.2
Schmelztemp. ....	156.0	129.5	123.8	123.9	123.8	123.9	123.0
Entmischungs-							
temp.....	—	—	116	136	142.6	142.8	142.0

**Parachlorbenzoesäure.**

Gewichtsprocente	.....100	83·0	70·2	59·5	50·0	40·0
Schmelztemp.	.....240	204	192·0	189·0	187·0	186·0

Gewichtsprocente	.....	30·0	19·8	10·0	3·0
Schmelztemp.	.....	185·6	183·8	180·0	162

Aussalzung der 37 prozentigen Säure mit Naphthalin:

4·08 %	6·0 %	7·4 %	9·6 %
184·0°	193·0°	198·0°	207°.

Daraus wird eine kritische Lösungstemperatur von zirka 167° extrapoliert.

**Parabrombenzoesäure.**

Gewichtsprocente	.....100	87·6	70·0	60·0	49·5	40·0
Schmelztemp.	.....254	218	204	199·6	198·2	197·4

Gewichtsprocente	.....	30·0	20·0	10	3·0
Schmelztemp.	.....	196·4	195	189	169

Die Aussalzung einer 40 prozentigen Säure mit Naphthalin ergab:

3·95 %	5·07 %	6·13 %	7·22 %	9·06 %	9·16 %
190·6°	197·6°	200°	206°	214·6°	215°

Daraus wird eine kritische Lösungstemperatur von 170° extrapoliert.

**Parajodbenzoesäure.**

Gewichtsprocente	.....100	86·6	75·2	60·0	50	40
Schmelztemp.	.....270	228·6	219	214	212	209·8

Gewichtsprocente	.....	30	20	9·8	3·0
Schmelztemp.	.....	208·8	206·6	199·6	178

Aussalzung einer 40 prozentigen Säure mit Naphthalin:

4·4 %	6·5 %
207°	223°

Kritischer Lösungspunkt extrapoliert zirka 175°.

**Orthophthalsäure.**

Gewichtsprocente . . . . .	100 <sup>1</sup>	75	49·3	39·6	28·2	14·4
Schmelztemp. . . . .	231	162	130	121·2	111·5	97
Metastab. Grenze . . . . .	—	84	27	—	—	—

Aussalzung konnte nicht erreicht werden.

**Paramethoxybenzoesäure (Fig. 12).**

Gewichtsprocente . . . . .	100	89·8	75	59·4	50·0	40·0
Schmelztemp. . . . .	184·4	160	151	146·0	145·6	145·4
Entmischungstemp. . . . .	—	—	—	—	137·0	138·2
Krit. Opaleszenz . . . . .	—	—	—	—	schwach	stark

Gewichtsprocente . . . . .	30·0	19·7	9·0
Schmelztemp. . . . .	145·0	144·4	140·0
Entmischungstemp. . . . .	137·6	136·0	—
Krit. Opaleszenz . . . . .	stark	schwach	—

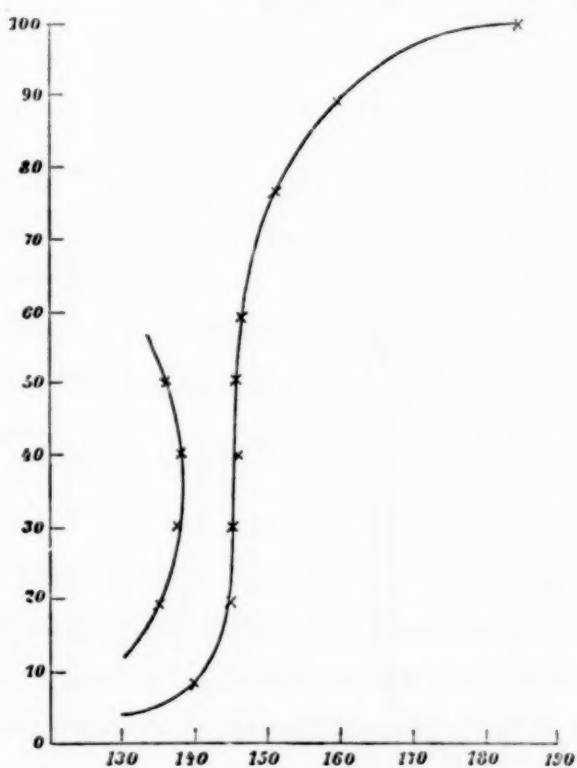


Fig. 12.

**Acetylsalicylsäure.**

Gewichtsprocente . . . . .	100	89·5	80·0	68·8	60·0	50	40·3
Schmelztemp. . . . .	131	109·4	99·0	94·6	93·6	93	92·8
Entmischungstemp. . . . .	—	—	—	66	80	87·4	89·0
Krit. Opaleszenz . . . . .	—	—	—	—	—	schwach	stark

<sup>1</sup> Bei raschem Erhitzen.



Gewichtsprocente	.....30·0	20	10	4·8
Schmelztemp.	.....92·6	92·4	90·4	82·4
Entmischungstemp.	.....89·0	87·4	70·0	25·0
Krit. Opaleszenz	.....stark	schwach	—	—

### 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure (Fig. 13).

Gewichtsprocente	.....100	90·9	80·2	67·4	60·0	50
Schmelztemp.	.....206	160	132	123·2	122·4	121·8
Entmischungstemp.	.....—	—	96	114·0	120·2	122·8
Krit. Opaleszenz	.....—	—	—	—	—	—

Gewichtsprocente	.....40	30	19·8	10	4·4
Schmelztemp.	.....122	122	121·6	120·4	113
Entmischungstemp.	.....123·6	123·8	122·0	111·4	87·0
Krit. Opaleszenz	.....	stark	—	—	—

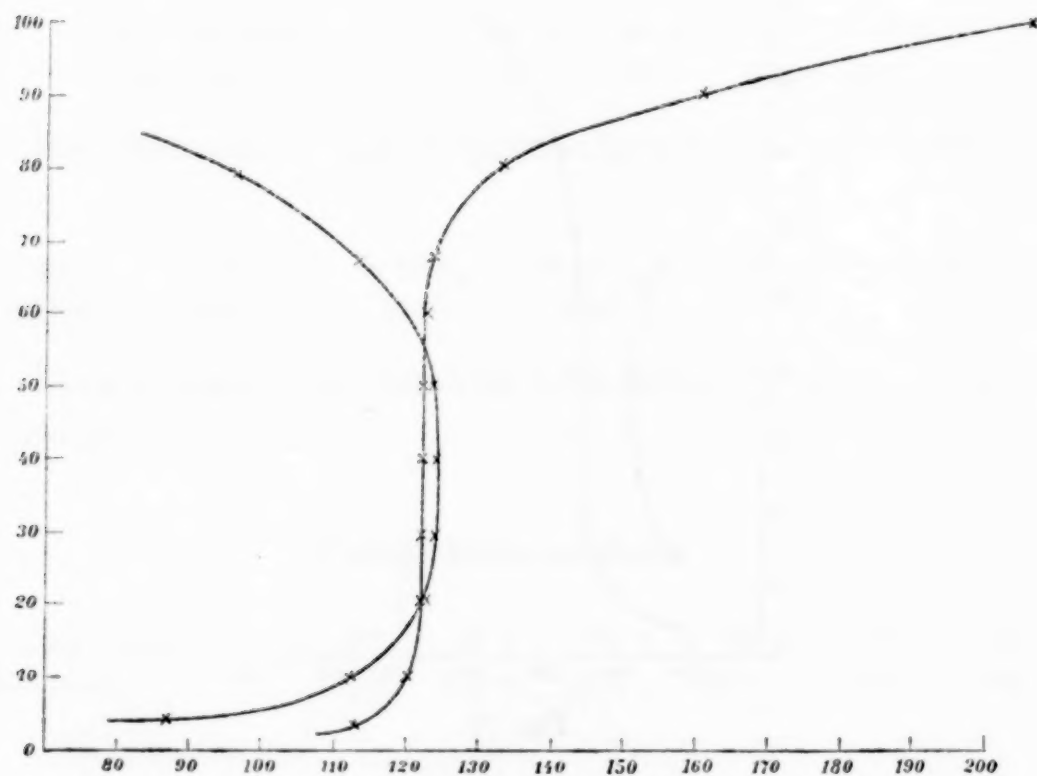


Fig. 13.

Wir wollen nun den Einfluß einer eingeführten Gruppe auf die obere kritische Lösungstemperatur diskutieren, ohne zu übersehen, daß diese nur unter gewissen Voraussetzungen ein Maß der gegenseitigen Löslichkeit der flüssigen Phasen ist.

Ganz allgemein läßt sich behaupten, daß eine eingeführte Oxy-, Amido-, Nitro-, Acetyl- und Carboxylgruppe die kritische Lösungstemperatur erniedrigen, eine Methyl-, Methoxyl- und Halogengruppe sie erhöhen. Der Einfluß der Stellung ist jedoch bei jeder Gruppe verschieden. Die Oxy- und Amidogruppe wirken am stärksten in Para-, die Nitrogruppe in Orthostellung erniedrigend. Der erhöhende Einfluß der Methylgruppe ist in allen Stellungen derselbe, derjenige der Chlorgruppe in Parastellung am größten. Doch ist der spezifische Unterschied zwischen den verschiedenen Halogenen kein großer, er steigt schwach mit dem Atomgewicht an. Merkwürdig ist der Einfluß einer zweiten Nitrogruppe in Metastellung. Während die erste um  $8^{\circ}$  erniedrigt, wirkt die zweite um  $16^{\circ}$  erhöhend. Vergleicht man den Einfluß einer eingeführten Methylgruppe in verschiedenen Körperklassen, so gibt folgende Tabelle Aufschluß:

2, 6-Lutidin .....	45·4°	} 39°
2, 4, 6-Collidin .....	6·4°	
1-Methylpiperidin .....	48·3°	} 40·8°
1-Äthylpiperidin .....	7·5°	
$\gamma$ -Picolinzinksalz + Methylalkohol ....	1·5°	} 31·9°
$\gamma$ -Picolinzinksalz + Äthylalkohol ....	33·4°	
Benzoessäure .....	115·5°	} 43·1°
Toluylsäure .....	158·6°	

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß eine eingeführte Methylgruppe auf einen der beiden kritischen Lösungspunkte in verschiedenen Körperklassen ungefähr den gleichen Einfluß hat, wobei jedoch zu beachten ist, daß in einigen Körperklassen (siehe Piperidin, respektive Methylpiperidin und Wasser) der Einfluß der ersten eingeführten Methylgruppe ein abnorm hoher ist.

Tabelle.

Name der Säure	Schmelzpunkt	Kritische Lösungstemperatur	Zu- oder Abnahme der kritischen Lösungstemperatur im Vergleich zur Benzoesäure	Stärke der Säure 10 <sup>4</sup> %
Benzoesäure .....	121·0°	115·5°	—	0·6
Salicylsäure .....	156·5	86·9	— 28·6°	10·2
Metaoxybenzoesäure .....	199·8	—	>—120	0·867
Paraoxybenzoesäure .....	213·0	—	>—150	0·286
Orthonitrobenzoesäure ....	148·0	52·0	— 63·5	61·6
Metanitrobenzoesäure .....	140·4	107·5	— 8·0	3·45
Paranitrobenzoesäure .....	237·0	118	+ 2·5	3·96
Orthoamidobenzoesäure ...	144·6	78·0	— 37·5	0·066
Metaamidobenzoesäure ...	174·4	66·0	— 49·5	0·65
Paraamidobenzoesäure ....	186·0	47·0	— 68·5	0·072
Orthotoluylsäure .....	104·0	158·6	+ 4·31	1·20
Metatoluylsäure .....	110·0	160·4	+ 44·9	0·514
Paratoluylsäure .....	179·4	158·2	+ 42·7	0·515
Orthochlorbenzoesäure ....	139·5	126·2	+ 10·7	—
Metachlorbenzoesäure ....	156·0	142·8	+ 27·3	—
Parachlorbenzoesäure ....	240·0	167·0	+ 51·5	—
Parabrombenzoesäure ....	254	170	+ 54·5	—
Parajodbenzoesäure .....	270	175	+ 59·5	—
Orthophthalsäure .....	231	—	>—150	—
Paramethoxybenzoesäure ..	184·4	138·2	+ 22·7	0·32
Acetylsalicylsäure .....	131	89·0	— 26·5	—
Dinitrobenzoesäure .....	206	123·8	— 8·3	—

Vergleicht man den kritischen Lösungspunkt mit irgend einer anderen Eigenschaft, wie etwa Schmelzpunkt oder Dissoziationskonstante, so findet man nirgends einen strengen Parallelismus, wiewohl auch bei letzteren Eigenschaften die Regelmäßigkeiten viel zu wünschen übrig lassen. Am ehesten scheint eine annähernde Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt insofern vorzuliegen, als bei derselben Gruppe kritischer Lösungspunkt sowohl als Schmelztemperatur immer von ortho über meta zu para sich verändert.

Es ist wahrscheinlich, daß, wie schon hervorgehoben wurde, eine kritische Lösungstemperatur als Maß der Löslichkeit



unzureichend ist oder mit anderen Worten: daß sich die Lösungsringe von verwandten Körpern, welche nicht strenge Homologe sind, überlagern.

### Die Größe $E$ .

Wir wollen nun aus der Entfernung des kritischen Lösungspunktes und der Tangente im Inflexionspunkte das Produkt bei den verschiedenen Schmelzkurven berechnen. Als Konzentration wurde 40% Säure gewählt, was ungefähr der kritischen Konzentration entspricht und auch den Inflexionspunkt darstellt. Bei weiteren Extrapolationen sind Fälle von einigen Graden unvermeidlich. Andererseits ist auch der Wert von  $\frac{dc}{dt}$  zufolge der Art der experimentellen Bestimmung der Schmelztemperaturen und der graphischen Methode der Ausmittlung des Differentialquotienten mit ziemlichen Fehlern behaftet, welche um so größer sein können, je horizontaler die Kurve verläuft. Deshalb muß zugegeben werden, daß das Produkt in manchen Fällen um 20% und darüber falsch sein kann.

Säure	$\Delta t$	$\frac{dc}{dt}$	$\Delta t \times \frac{dc}{dt}$
Salicylsäure . . . . .	18.3	28	520
<i>o</i> -Nitrobenzoesäure . . . . .	26	19.7	512
<i>p</i> -Nitrobenzoesäure . . . . .	44.6	5.8	258
<i>o</i> -Amidobenzoesäure . . . . .	26.4	17	330
<i>m</i> -Amidobenzoesäure . . . . .	50.5	3.9	197
<i>p</i> -Amidobenzoesäure . . . . .	65	3.9	189
<i>p</i> -Chlorbenzoesäure . . . . .	19	19	360
<i>p</i> -Brombenzoesäure . . . . .	27	13	351
<i>p</i> -Jodbenzoesäure . . . . .	35	7	245
<i>p</i> -Methoxybenzoesäure . . . . .	7.2	43	310
Acetylsalicylsäure . . . . .	3.8	100	380

Wie die Tabelle zeigt, schwanken die Werte für  $E$  um den Betrag von 350. Eine Überstimmung ist von allem Anfange an nicht zu erwarten, da es sich ja um verschiedene Substanzen handelt. Doch sieht man, daß bei chemisch ähnlichen Substanzen die Größe  $E$  von gleicher Größenordnung ist. Eine Diskussion

Tabelle.

Name der Säure	Schmelzpunkt	Kritische Lösungstemperatur	Zu- oder Abnahme der kritischen Lösungstemperatur im Vergleich zur Benzoesäure	Stärke der Säure 10 <sup>4</sup> %
Benzoesäure .....	121·0°	115·5°	—	0·6
Salicylsäure .....	156·5	86·9	— 28·6°	10·2
Metaoxybenzoesäure .....	199·8	—	>—120	0·867
Paraoxybenzoesäure .....	213·0	—	>—150	0·286
Orthonitrobenzoesäure .....	148·0	52·0	— 63·5	61·6
Metanitrobenzoesäure .....	140·4	107·5	— 8·0	3·45
Paranitrobenzoesäure .....	237·0	118	+ 2·5	3·96
Orthoamidobenzoesäure .....	144·6	78·0	— 37·5	0·066
Metaamidobenzoesäure .....	174·4	66·0	— 49·5	0·65
Paraamidobenzoesäure .....	186·0	47·0	— 68·5	0·072
Orthotoluylsäure .....	104·0	158·6	+ 4·31	1·20
Metatoluylsäure .....	110·0	160·4	+ 44·9	0·514
Paratoluylsäure .....	179·4	158·2	+ 42·7	0·515
Orthochlorbenzoesäure .....	139·5	126·2	+ 10·7	—
Metachlorbenzoesäure .....	156·0	142·8	+ 27·3	—
Parachlorbenzoesäure .....	240·0	167·0	+ 51·5	—
Parabrombenzoesäure .....	254	170	+ 54·5	—
Parajodbenzoesäure .....	270	175	+ 59·5	—
Orthophthalsäure .....	231	—	>—150	—
Paramethoxybenzoesäure .....	184·4	138·2	+ 22·7	0·32
Acetylsalicylsäure .....	131	89·0	— 26·5	—
Dinitrobenzoesäure .....	206	123·8	— 8·3	—

Vergleicht man den kritischen Lösungspunkt mit irgend einer anderen Eigenschaft, wie etwa Schmelzpunkt oder Dissoziationskonstante, so findet man nirgends einen strengen Parallelismus, wiewohl auch bei letzteren Eigenschaften die Regelmäßigkeiten viel zu wünschen übrig lassen. Am ehesten scheint eine annähernde Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt insofern vorzuliegen, als bei derselben Gruppe kritischer Lösungspunkt sowohl als Schmelztemperatur immer von ortho über meta zu para sich verändert.

Es ist wahrscheinlich, daß, wie schon hervorgehoben wurde, eine kritische Lösungstemperatur als Maß der Löslichkeit

unzureichend ist oder mit anderen Worten: daß sich die Lösungsringe von verwandten Körpern, welche nicht strenge Homologe sind, überlagern.

### Die Größe $E$ .

Wir wollen nun aus der Entfernung des kritischen Lösungspunktes und der Tangente im Inflexionspunkte das Produkt bei den verschiedenen Schmelzkurven berechnen. Als Konzentration wurde 40% Säure gewählt, was ungefähr der kritischen Konzentration entspricht und auch den Inflexionspunkt darstellt. Bei weiteren Extrapolationen sind Fälle von einigen Graden unvermeidlich. Andererseits ist auch der Wert von  $\frac{dc}{dt}$  zufolge der Art der experimentellen Bestimmung der Schmelztemperaturen und der graphischen Methode der Ausmittlung des Differentialquotienten mit ziemlichen Fehlern behaftet, welche um so größer sein können, je horizontaler die Kurve verläuft. Deshalb muß zugegeben werden, daß das Produkt in manchen Fällen um 20% und darüber falsch sein kann.

Säure	$\Delta t$	$\frac{dc}{dt}$	$\Delta t \times \frac{dc}{dt}$
Salicylsäure . . . . .	18.3	28	520
<i>o</i> -Nitrobenzoesäure . . . . .	26	19.7	512
<i>p</i> -Nitrobenzoesäure . . . . .	44.6	5.8	258
<i>o</i> -Amidobenzoesäure . . . . .	26.4	17	330
<i>m</i> -Amidobenzoesäure . . . . .	50.5	3.9	197
<i>p</i> -Amidobenzoesäure . . . . .	65	3.9	189
<i>p</i> -Chlorbenzoesäure . . . . .	19	19	360
<i>p</i> -Brombenzoesäure . . . . .	27	13	351
<i>p</i> -Jodbenzoesäure . . . . .	35	7	245
<i>p</i> -Methoxybenzoesäure . . . . .	7.2	43	310
Acetylsalicylsäure . . . . .	3.8	100	380

Wie die Tabelle zeigt, schwanken die Werte für  $E$  um den Betrag von 350. Eine Überstimmung ist von allem Anfange an nicht zu erwarten, da es sich ja um verschiedene Substanzen handelt. Doch sieht man, daß bei chemisch ähnlichen Substanzen die Größe  $E$  von gleicher Größenordnung ist. Eine Diskussion



bezüglich des Einflusses der Konstitution schien infolge der Unsicherheit der *E*-Werte bisher unratsam.

Zum Schlusse seien noch die *E*-Werte für einige bekannte Körperpaare zusammengestellt.

$\gamma$ -Picolinzinnsalz + Alkohol . . . . .	185
<i>p</i> -Amidobenzoessäure + Wasser . . . . .	189
Salicylsäure + Wasser . . . . .	520
<i>o</i> -Nitrophenol + Kohlensäure <sup>1</sup> . . . . .	380

Wenn also Aten<sup>2</sup> bei einem  $\frac{dc}{dt}$  von zirka 2·95 und einer Abkühlung von zirka 40° beim System  $\text{SbCl}_5 - \text{SbCl}_3$  noch keine flüssige Entmischung beobachtet hat, so ist er durchaus nicht zum Schlusse berechtigt, daß die Inflexion nicht durch Nähe eines flüssigen Entmischungsgebietes bedingt ist.

Auch in einer anderen Körperklasse, nämlich den Metalllegierungen, sind öfters inflektierte Schmelzkurven beobachtet worden, ohne daß von den Autoren die Nähe der flüssigen Entmischung als Erklärungsversuch angegeben wurde. Es dürften hieher gehören:

Aluminium—Zinn, <sup>3</sup>	Eisen—Kupfer, <sup>6</sup>
Silber—Thallium, <sup>4</sup>	Nickel—Wismuth. <sup>7</sup>
Cobalt—Kupfer, <sup>6</sup>	

In einigen Fällen dürfte sich leicht durch die Methode des Aussalzens nicht nur die Nähe des flüssigen Entmischungsgebietes konstatieren, sondern sogar der Wert der kritischen Lösungstemperatur ziemlich genau ermitteln lassen.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1908/09 im University College London begonnen und im Sommersemester 1909 im physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität Prag beendet.

<sup>1</sup> Büchner, Zeitschr. für phys. Chemie, 54, 685.

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 68, 41.

<sup>3</sup> Gwyer, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 49, 315.

<sup>4</sup> Petrenko, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 50, 135.

<sup>5</sup> Sahmen, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 57, 3.

<sup>6</sup> Sahmen, ebenda, 57, 13.

<sup>7</sup> Voss, 57, 54.

## Über eine Modifikation bei der Fischer'schen Estermethode

von

Dr. B. O. Pribram.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1909.)

Wenn Eiweißstoffe mit Salzsäure hydrolysiert und dann die Aminosäuren in Ester übergeführt worden sind, hat man aus den Chlorhydraten der Ester letztere frei zu machen. Nach dem Vorschlag von Fischer verwendet man hierzu Natriumhydroxyd und salzt mit dem Carbonat aus, Levenne hat zu demselben Zwecke Bariumoxyd empfohlen. Bei beiden Verfahren besteht die Gefahr, daß ein Teil der Ester wieder verseift wird, und sind, um solches zu vermeiden, bestimmte Vorsichtsmaßregeln notwendig, die zum Teil etwas unbequem zu handhaben sind. Ich habe versucht, ob zur Abscheidung der Ester trockenes Ammoniak brauchbar ist.

Die Möglichkeit dieses Verfahrens wurde zunächst bei einem Vorversuch in folgender Weise festgestellt: 10 g Glykokoll-esterchlorhydrat wurden in der geringsten Menge absoluten Alkohols gelöst und hierauf getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet, bis der Niederschlag von Chlorammon sich nicht mehr vermehrte. Hierauf wurde absoluter Äther zugefügt, wobei das noch in Lösung befindliche Chlorammon ausfiel und der Ester in die ätherische Lösung überging. Die Esterlösung ward zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks unter vermindertem Drucke bedeutend eingeengt, der Ester mit absolutem Alkohol aufgenommen und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Das auskrystallisierende Esterchlorhydrat wurde abfiltriert und gewogen. Sein Gewicht war 6.9 g, also 69% des

Ausgangsmaterials, sicher ein günstiges Resultat, wenn man die nicht zu vermeidenden Verluste beim Eindampfen des flüchtigen Esters in Betracht zieht. Ein Versuch bei einem Spaltungsgemisch, aus Gelatine gewonnen, gestaltete sich folgendermaßen:

Um Vergleichswerte mit den von Fischer angegebenen Werten an Esterausbeute zu erhalten, wurden 400 g Trockengelatine in der gewöhnlichen Weise mit konzentrierter Salzsäure durch 6 Stunden hydrolysiert. Die dunkle Lösung wurde eingedampft, mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, mit einem Krystall von Glutaminsäurechlorhydrat geimpft und in Eis gestellt. Die Menge an Glutaminsäurechlorhydrat betrug 31.7 g, das sind zirka 6%, in Übereinstimmung mit Skraup und Hummelberger.<sup>1</sup>

Nun wurde bis zum Sirup eingedampft, zweimal verestert und in üblicher Weise das Glykokollesterchlorhydrat abgeschieden. Erhalten 88 g, gleich 11.8% Glykokoll.

Das Filtrat vom Glykokollesterchlorhydrat wurde nach abermaliger Veresterung unter vermindertem Drucke eingengt, in einer starkwandigen Flasche mit getrocknetem Äther überschichtet und aus einer wässrigen Ammoniaklösung unter gelindem Erwärmen mit der Luftpumpe scharf getrocknetes Ammoniakgas eingesaugt, während die Flasche mit den Chlorhydraten in eine Kältemischung gestellt wurde; letzteres erwies sich aber später als unnötig, da der verdampfende Äther eine genügende Verdunstungskälte herbeiführt. Getrocknet wurde in drei Türmen, die wechselnd mit Calciumoxyd und Natronkalk gefüllt waren. Nach kurzer Zeit des Einleitens schied sich Chlorammon reichlich ab und der Äther färbte sich bräunlich. Es wurde ordentlich durchgeschüttelt, der Äther ab-, frischer Äther aufgegossen und wieder Ammoniak eingeleitet. Dies wurde so lange durchgeführt, bis der Ammoniakgeruch auch nach dem Schütteln nicht mehr verschwand und der Äther farblos blieb. Die ätherische Esterlösung braucht selbstverständlich nicht getrocknet zu werden, sondern der Äther kann

---

<sup>1</sup> Skraup und Hummelberger, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss., Bd. CXVII, März 1908.



gleich abdestilliert und die Ester fraktioniert werden, da von vorneherein getrockneter Äther verwendet wurde. Es empfiehlt sich, das Abdestillieren des Äthers bei etwas vermindertem Drucke vorzunehmen, da dann die Hauptpartie des überschüssigen Ammoniaks gleich in die Pumpe geht. Aus dem Brei von Chlorammon lassen sich die übrigen Spaltungsprodukte leicht mit absolutem Alkohol herauslösen. Er wird zu diesem Zwecke mit absolutem Alkohol gut durchgeschüttelt, wobei sich dieser dunkelbraun färbt und das Chlorammon schließlich fast rein weiß zurückbleibt.

Die Bildung von Amiden scheint so gut wie gar nicht vor sich zu gehen, soweit man aus den guten Esterausbeuten schließen kann. Im folgenden sei eine Übersicht über die Destillation der Ester gegeben.

#### Esterdestillation:

Druck	Dampftemperatur	Ausbeute
15 mm .....	28 bis 45°	Alkoholfraktion
13 bis 9 mm .....	46 > 100°	92 g
13 > 15 mm .....	100 > 160°	27.3 g
		<hr/>
im ganzen.....		119.3 g

Es empfiehlt sich vor der eigentlichen Esterdestillation eine eigene Alkoholfraktion bis zirka 45° aufzufangen, die auch etwas Glykokollester enthalten kann.

Die Ausbeute an Estern war also sehr gut. Fischer findet 117 g von 500 g Gelatine; hier wurden 119.3 g von 400 g gefunden. Um aber ganz sicher zu sein, daß in Fraktion II kein Alkohol mehr übergegangen ist, wurde sie verseift und die Aminosäuren gewogen. Es wurden 75 g trockene Aminosäuren gefunden, während — alles als Leucin aufgefaßt — sich 76 g berechnen.

Der Apparat kann beim Einleiten des Ammoniaks ruhig durch 10 Minuten unbeaufsichtigt gehen, wenn der Strom nicht zu rasch ist, und dann nach ordentlichem Durchschütteln mit frischem Äther wieder neu in Gang gesetzt werden. Diese bequeme Handhabung scheint ein nicht unwesentlicher Vorteil zu sein. In den Estern habe ich nur das Phenylalanin bestimmt. Gefunden wurden 2.4 g Phenylalaninchlorhydrat; in Prozenten

auf Phenylalanin gerechnet, sind das 0.5% (0.4% nach Fischer).

Das alkoholische Destillat wurde auf Glykokoll verarbeitet. Gefunden wurden 2 g Glykokollesterchlorhydrat, was den Prozentgehalt an Glykokoll auf 12.1% erhöht.

Nach obigem Versuche ist also die Ammoniakmethode sehr gut brauchbar für die Darstellung der Ester aus den Chlorhydraten.

# Über indigoide Farbstoffe

(VI. Mitteilung: Aliphatisch-aromatische Verbindungen)

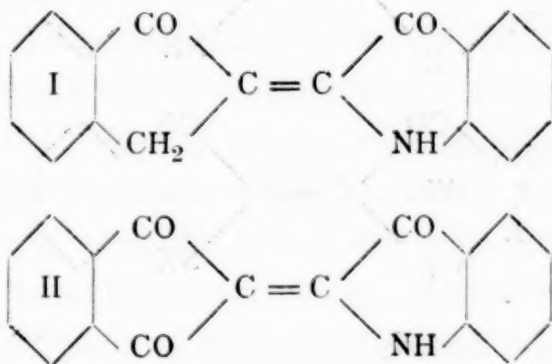
von

A. Felix und P. Friedlaender.

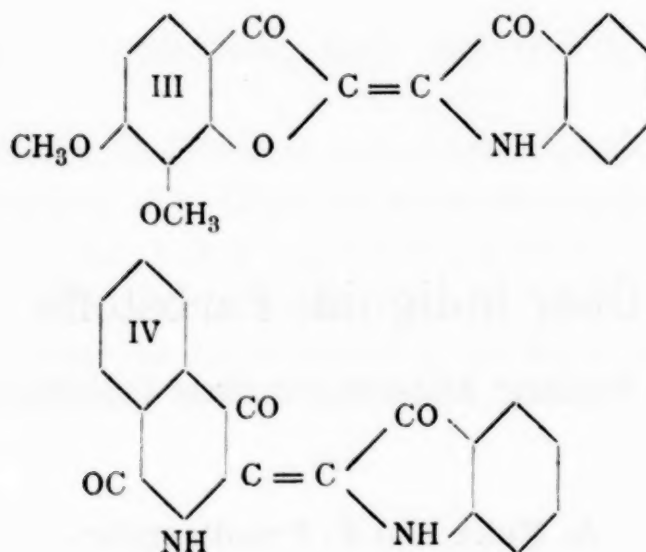
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1909.)

Die bisher beschriebenen Farbstoffe dieser Gruppe enthielten ausschließlich aromatische Kerne oder diesen sehr nahestehende Komplexe, wie den Indol- und Thionaphthenring als integrierende Bestandteile. Es wurde jedoch schon angedeutet, daß die Zahl dieser Farbstoffe hiermit keineswegs erschöpft ist und daß sich analoge auch noch aus anderen heterozyklischen Systemen der aromatischen Reihe darstellen lassen. Wir beschreiben nachstehend indigoide Verbindungen, die den Inden-, Cumaran- und Isochinolinrest enthalten und durch Einwirkung von  $\alpha$ -Isatinchlorid, respektive  $\alpha$ -Isatinanilid auf Keto- und Diketohydrinden, auf verschiedene Cumaranone, respektive auf Dioxyisochinolin gewonnen wurden. Nach der früher vorgeschlagenen Nomenklatur sind sie zu bezeichnen als: 2-Indan-2-indolindigo I, 2-Indanon-2-indolindigo II, Dimethoxycumaran-2-indolindigo III, Oxyisochinolin-2-indolindigo IV.

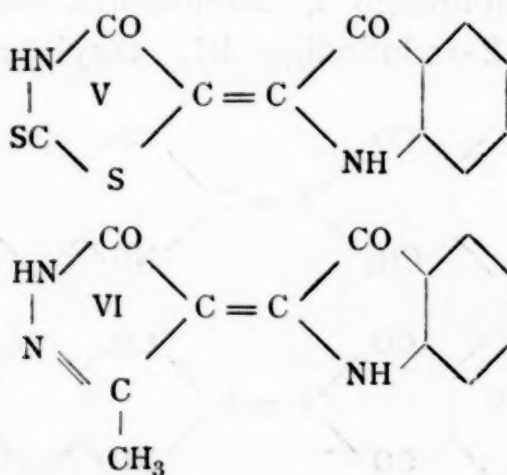


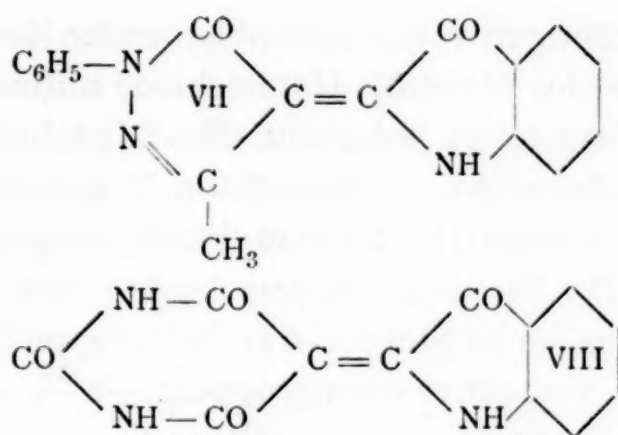




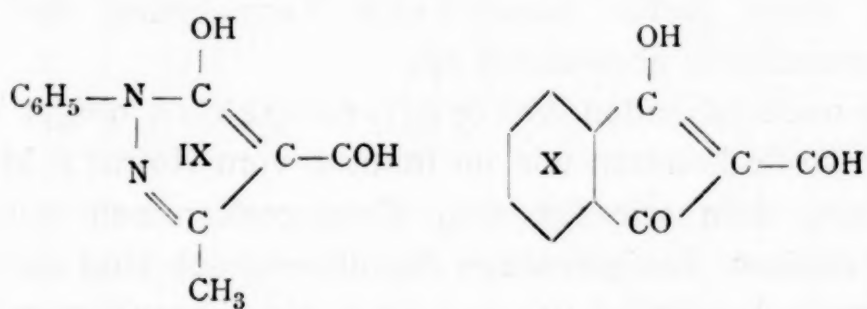
Diese Farbstoffe stehen dem Indigblau auch in physikalischer Hinsicht noch recht nahe; es sind durchgängig schwer lösliche, sublimierbare, schön krystallisierende Verbindungen, die durch alkalische Reduktionsmittel in leicht oxydable Hydroderivate übergeführt werden. Ihre Nuance ist wesentlich röter, in ihrem Verhalten gegen Alkalien sind sie empfindlicher als Indigblau (namentlich II und III).

Von größerem Interesse, weil sie den Übergang zu den rein aliphatischen indigoiden Farbstoffen bilden, von denen sich vielleicht im Pflanzen- und Tierkörper Repräsentanten finden, sind die Einwirkungsprodukte von Isatinchlorid (-anilid) auf Rhodaninsäure, Methylpyrazolon, Phenylmethylpyrazolon und Barbitursäure, die nach Zusammensetzung und Reaktionen als 5-Thiazolthiol-2-indolindigo V, Methylpyrazol-2-indolindigo VI, als Phenylmethylpyrazol-2-indolindigo VII, respektive als Dioxypyrimidin-2-indolindigo aufzufassen sind.





Die Empfindlichkeit gegen Säuren und namentlich gegen Alkalien hat hier mit Steigerung des aliphatischen Charakters erheblich zugenommen. Die Farbstoffe geben mit Alkalien zuerst wenig gefärbte Lösungen, aus denen sie noch beim Ansäuern regeneriert werden können und in denen wir einfache Additionsprodukte von NaOH etc. vermuten, beim Erwärmen tritt aber Aufspaltung ein und es konnte bei VII nachgewiesen werden, daß diese in derselben Weise verläuft wie beim 2-Naphthalin-2-indolindigo. Es bildet sich Anthranilsäure und eine Verbindung, die die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Phenylmethylpyrazolonalddehyds VIII besitzt. Auf analoge Weise gelang uns auch bei energischer Einwirkung von Natronlauge die Aufspaltung von II zu Anthranilsäure und Oxyketohydrindenaldehyd X, während sich der sauerstoffärmere Farbstoff I resistent erwies.



Beide Aldehyde, namentlich aber X, der schon mit Säuren spontan in einen schön krystallisierenden roten Farbstoff übergeht, zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus und lassen ein näheres Studium wünschenswert erscheinen.

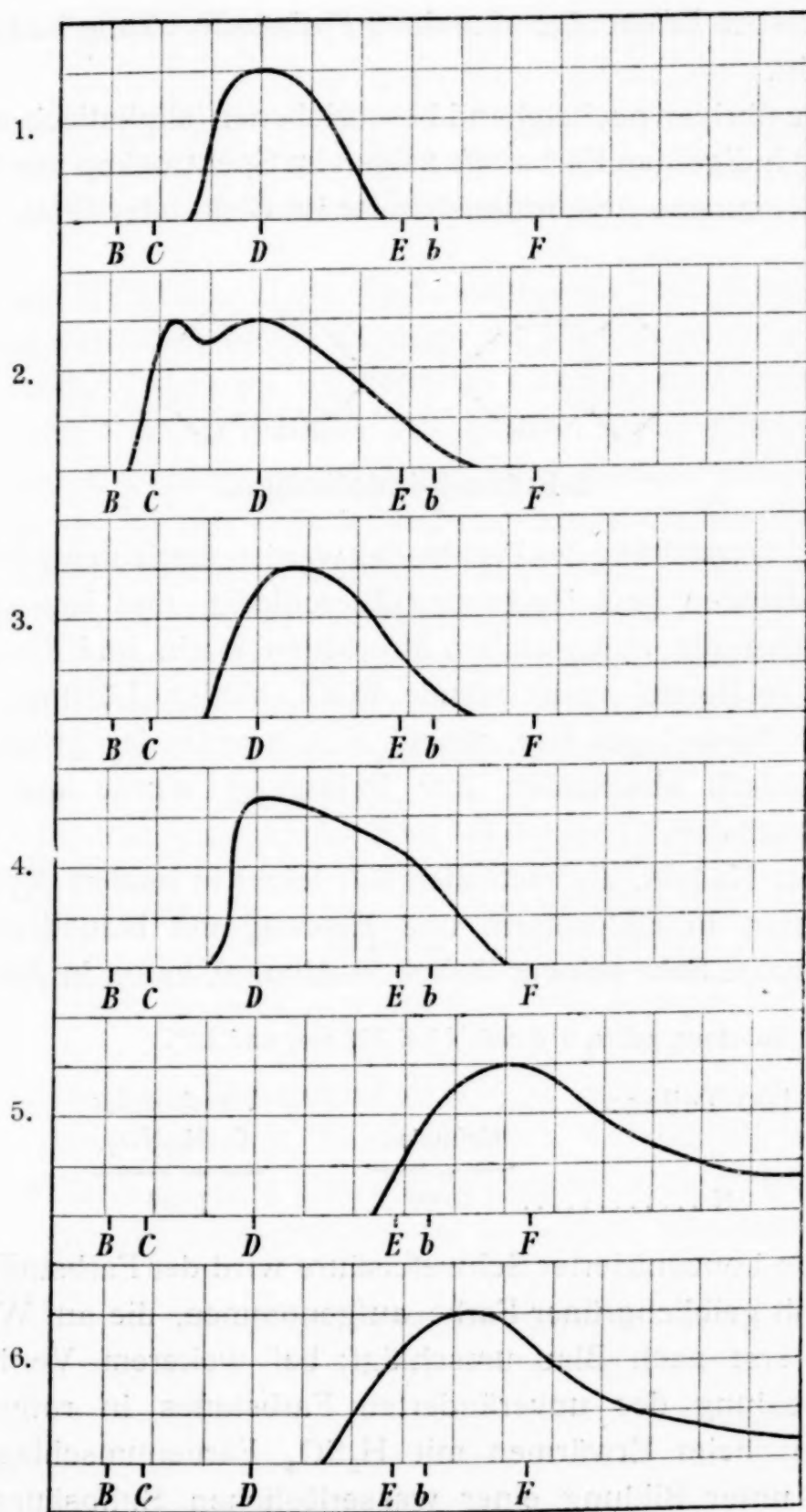
Von Interesse sind die Nuancen, respektive Absorptionsverhältnisse der verschiedenen indigoide Farbstoffe, von denen sich namentlich diejenigen in dieser Hinsicht vergleichen lassen,

welche bei im übrigen völlig gleichbleibender Konstitution nur an einer Stelle des Moleküls Unterschiede aufweisen. Hierher gehören die Farbstoffe: Indigblau (Bis-2-indolindigo), 2-Thionaphthen-2-indolindigo, 2-Naphthalin-2-indolindigo, 2-Isochinolon-2-indolindigo (IV), 2-Indan-2-indolindigo (I), 2-Indanon-2-indolindigo (II). Dieselben unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß sie an Stelle einer Imidgruppe (NH) im Indigblau die Atome, respektive Atomgruppen:  $-S-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CO-NH-$ , respektive  $-C(OH)=N-$ ,  $-CH_2-$  oder  $-CO-$  enthalten. Von diesen ist in bezug auf koloristische Wirkung der NH-Gruppe am ähnlichsten  $-CH=CH-$ ; die blaue Nuance des Indigo wird durch diese Substitution am wenigsten verändert; es folgt  $-CO-NH-$  mit einer Nuancenverschiebung nach Blauviolett, S nach Karminrot,  $-CH_2-$  und  $-CO-$  nach Rotorange. Diese letzten beiden Indan-, respektive Indanonfarbstoffe unterscheiden sich voneinander in der Nuance nur wenig, in der Intensität dagegen nicht unerheblich; Indanonindolindigo besitzt fast die vierfache Farbstärke des Indanindolindigo.

Sieht man mit Stark die Ursache selektiver Lichtabsorption bei organischen Verbindungen in der Existenz mehr oder weniger disponibler Valenzelektronen an doppelten Bindungen oder ungesättigten Atomen, so liegen Spekulationen über die Äquivalenz derselben in Verbindungen analoger Zusammensetzung nahe, wofür jedoch eine Vermehrung des Beobachtungsmaterials abgewartet sei.

Die nachstehenden Absorptionsspektren obiger indigoider Farbstoffe konnten wir im Institut vom Hofrat J. M. Eder bestimmen, dem wir für sein Entgegenkommen auch hier bestens danken. Einigermassen charakteristisch sind sie nur in der aromatischen Reihe, wo es gelingt, die Absorptionsmaxima ziemlich genau festzulegen. Gemeinsam ist ferner der Verlauf der Absorptionskurven, welche sämtlich gegen Rot hin steiler abfallen als gegen Grün, wo namentlich bei wechselnder Konzentration die Grenze schwer zu bestimmen ist. Hierdurch wird aber offenbar für das Auge der Totaleindruck der Nuance des Farbstoffs wesentlich beeinflusst, wodurch es sich erklärt, daß trotz nahe zusammenliegender Absorptionsmaxima der

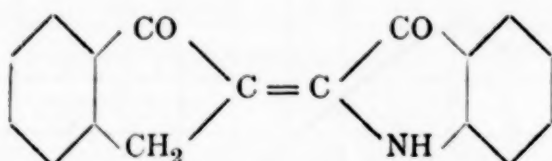




1. Bis-2-indolindigo, Maximum der Absorption:  $\lambda = 6120$  (Angström'sche Einheiten).
2. 2-Naphthalin-2-indolindigo:  $\lambda = 6440$ ,  $\lambda = 5910$ .
3. 2-Isochinolon-2-indolindigo:  $\lambda = 5840$ .
4. 2-Thionaphthen-2-indolindigo:  $\lambda = 5790$ .
5. 2-Indan-2-indolindigo:  $\lambda = 4920$ .
6. 2-Indanon-2-indolindigo:  $\lambda = 5080$ .

koloristische Effekt der einzelnen Farbstoffe häufig bedeutend abweicht.

Die übrigen nachstehend beschriebenen (aliphatisch-aromatischen) indigoiden Farbstoffe zeigen im Spektroskop nur flache, verschwommene Absorptionsbänder im Grün oder Blau.



**2-Indan-2-indolindigo.**

Zur Darstellung des Farbstoffes werden äquivalente Mengen Ketohydrinden (aus Hydrozimtsäurechlorid) und Isatinchlorid (respektive die aus gleichen Molekülen Isatin und Phosphorchlorid in Benzol resultierende  $\text{POCl}_3$ -haltige Lösung) kurze Zeit in Benzol gekocht, wobei sich bereits der größte Teil krystallinisch abscheidet. Zur Reinigung wurde aus Xylol umkrystallisiert.

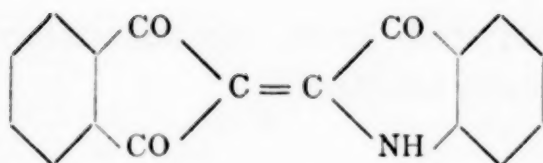
Rote Nadeln, die sich ziemlich leicht in heißem Xylol mit braunroter, in Chloroform und Eisessig mit bläulichroter Farbe lösen. Sehr schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther.

0.1997 g Substanz gaben  $9.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$  bei 752 mm und  $17^\circ$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
N .....	5.69	5.36

Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Farbstoff in der Kälte mit gelblichgrüner Farbe aufgenommen, die auf Wasserzusatz erst nach Blau umschlägt; bei weiterem Verdünnen Ausscheidung des unveränderten Farbstoffes in rotbraunen Flocken; beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Farbumschlag nach Violett unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure. Von Natronlauge (selbst 40prozentiger) wird er auch bei längerem Kochen kaum angegriffen, gibt dagegen auf Zusatz von etwas Hydrosulfit eine gelbe Küpe mit roter Blume, aus der sich Baumwolle bläulichrot färben läßt. Bei trockenem Erhitzen sublimiert er (unter Zersetzung) in feinen Nadelchen.

**2-Indanon-2-indolindigo.**

Diketohydrinden (aus Phthalsäureester und Essigester<sup>1</sup>) vereinigt sich bereits beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge  $\alpha$ -Isatinanilid in einem indifferenten Lösungsmittel leicht und glatt. Beim Kochen gleicher Moleküle in Xylol scheidet sich der Farbstoff bereits in der Hitze zum größten Teil in Kryställchen ab, die nur noch einmal aus wenig siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert zu werden brauchen, um chemisch rein zu sein. Braunviolette bronzeglänzende Nadelchen, sehr schwer löslich in allen niedriger siedenden Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig; die Nuance der Lösung ist etwas bläulich-rot als die des vorstehenden Indanfarbstoffs.

0.2858 g Substanz gaben 13.6 cm<sup>3</sup> N bei 749 mm und 18°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
N .....	5.40	5.09

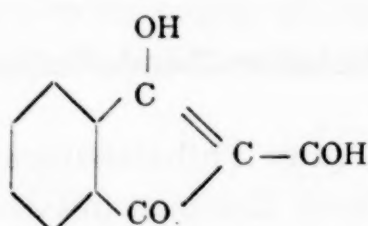
Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte bläulichviolett, in der Hitze rotviolett. Beim Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff unter geringer Zersetzung in einen gelben Dampf, der sich an den kälteren Stellen zu hübschen Nadelchen kondensiert.

Schon von fünfprozentiger Natronlauge wird er in der Kälte mit braungelber Farbe gelöst, fällt aber zunächst beim Ansäuern unverändert aus. Dagegen tritt schon nach kurzem Kochen unter Aufhellung der Farbe vollständige Zersetzung ein und auf Zusatz von Kochsalz oder starker Natronlauge scheidet sich das eine Spaltungsprodukt als gelbgefärbtes Natronsalz krystallinisch ab, während Anthranilsäure in der

<sup>1</sup> W. Wislicenus und Koetzle, Liebig's Ann., 252, 72; V. Kaufmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 385.



Mutterlauge bleibt und durch die bekannten Reaktionen als solche nachgewiesen wurde.



### 1-Keto-3-oxyhydrinden-2-aldehyd.

Zur Isolierung der Verbindung wird ihr Natronsalz nach dem Absaugen nochmals in Wasser gelöst, unter Zusatz von Kochsalz umkrystallisiert und nun in kalter konzentrierter Lösung mit verdünnter Salzsäure (bis zur Kongoreaktion) angesäuert, wobei sich der Aldehyd in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln abscheidet. Zur Reinigung wurde er nach dem Absaugen und Neutralwaschen aus Ligroin, in dem er in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Ganz schwach rötlich gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $139.5^{\circ}$ .

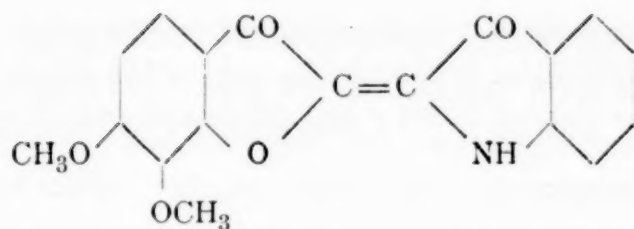
0.1988 g Substanz gaben 0.5047 g  $\text{CO}_2$  und 0.0638 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$
C .....	69.24	68.96
H .....	3.56	3.44

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser, aus welchem es bei schnellem Operieren in weißen Nadeln umkrystallisiert. Bei Gegenwart selbst von Spuren von Mineralsäuren tritt leicht eine Kondensation ein und es bildet sich ein schwer löslicher, ziegelroter Körper, der aus Xylol in langen roten Nadeln krystallisiert und von Natronlauge ohne Veränderung aufgenommen wird.

Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe ergibt sich aus dem Verhalten gegen Hydrazin und Phenylhydrazin. Als Oxyaldehyd färbt sich die Verbindung in wässriger Lösung mit Eisenchlorid kirschrot. Sie besitzt stark saure Eigenschaften und wird aus ihrer (gelben) alkalischen Lösung durch Essigsäure nicht gefällt.

**Dimethoxycumaran-2-indolindigo.**

Da die Beschaffung einigermaßen größerer Mengen von Cumaranon nach P. Friedlaender und Neudörfer<sup>1</sup> oder Störmer<sup>2</sup> eine sehr umständliche Arbeit ist, benutzten wir zur Kondensation mit Isatinchlorid etc. ein leichter zugängliches Substitutionsprodukt. Ein solches liegt in dem Nencki'schen Dioxycumaranon vor, das sich aus Pyrogallol und Chloressigsäure über das Trioxy- $\omega$ -chloracetophenon leicht in beliebiger Quantität gewinnen läßt. Es erwies sich als notwendig, bei den Farbstoffdarstellungen die beiden freien Hydroxylgruppen durch Methylieren zu schützen, was an dem fertigen Dioxycumaranon schlecht gelingt. Es läßt sich aber das gewünschte Dimethoxyderivat leicht erhalten, wenn man einen kleinen Umweg einschlägt und auf Trioxychloracetophenon gleichzeitig Soda, respektive Bicarbonat und Dimethylsulfat einwirken läßt. Man verfährt in folgender Weise:

Trioxychloracetophenon wird mit wenig Wasser unter Zugabe von fester Soda bis zur Lösung gelinde erwärmt und mit einem Überschuß von Dimethylsulfat ( $2\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  auf 1 g) bei stets alkalischer Reaktion kräftig in der Wärme geschüttelt. Salzsäureabspaltung und Methylierung erfolgen hierbei in einer Operation und das entstandene

Dimethoxycumaranon  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2$ , respektive  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{COH} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{CH}$  scheidet sich schon in der Wärme, fast vollständig beim Erkalten krystallinisch aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und so in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $122.5$  bis  $123^\circ$  erhalten.

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 1077; 32, 1837.

<sup>2</sup> Ibid. 33, 3173. Das schöne neue Verfahren von K. Fries und G. Fink, Ber. 41, 4272, konnte bei Abfassung der Arbeit noch nicht benutzt werden.

0·1350 g Substanz lieferten 0·3045 g CO<sub>2</sub> und 0·0620 g H<sub>2</sub>O.

0·1139 g Substanz lieferten 0·2582 g CO<sub>2</sub> und 0·0548 g H<sub>2</sub>O.

0·1520 g Substanz lieferten 0·364 g AgJ (Methoxylbestimmung).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C .....	61·55	61·57	61·85
H .....	5·18	5·30	5·18
CH <sub>3</sub> O .....	31·65	—	31·95

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer in kaltem Wasser. Kaum flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in langen Nadeln und destilliert bei 17 mm fast unzersetzt bei zirka 235°.

Führt man die Methylierung bei schwacher alkalischer Reaktion und mit weniger Dimethylsulfat durch, so entsteht gleichzeitig eine zweite Verbindung, die sich durch ihre schwerere Löslichkeit vom Dimethylderivat trennen läßt. Als Lösungsmittel eignen sich namentlich Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen, welche Dimethoxycumaranon sehr leicht, das Nebenprodukt fast gar nicht aufnehmen. Die Verbindung krystallisiert aus viel heißem Wasser in Nadelchen vom Schmelzpunkt 197°. Da sie die Reaktionen eines Cumaranons besitzt, muß sie als Monomethyldiooxycumaranon  $(\text{CH})\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{CH}_2$  aufgefaßt werden, was wegen fast gleicher C- und H-Zahlen nicht durch eine Verbrennung, dagegen durch eine Methoxylbestimmung sichergestellt werden konnte.

0·2260 g Substanz gaben 0·299 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub> O .....	17·48	17·22

Dimethoxycumaranon gibt mit Fehling'scher Lösung, aber auch mit verschiedenen anderen Oxydationsmitteln, wie ammoniakalischer Silberlösung, Persulfat etc., die rote Farbenreaktion, die von P. Friedlaender und Neudörfer am Cumaranon



beobachtet und durch die Annahme einer Bildung von Bis-cumaranindigo gedeutet wurde. Es gelang aber auch hier nicht, das Oxydationsprodukt in einer krystallisierten analysenreinen Form zu gewinnen. Beim Ansäuern der alkalischen roten Lösung fallen gelbrote amorphe Flocken aus, die in Alkohol, Eisessig etc. leicht löslich sind. Wenn auch die Alkalilöslichkeit eines indigoideen Farbstoffes gegenwärtig nicht mehr auffallen kann, sollte man doch von einem Bis-cumaranindigo schwere Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln und gute Krystallisationsfähigkeit erwarten.

Auch andere in der Thionaphthenreihe gangbare Wege zur Darstellung dieses Indigos führten nicht zum Ziele, konform mit den Beobachtungen von K. Fries und G. Fink.<sup>1</sup> Bei Einwirkung von einem Molekül Brom auf Dimethoxycumaranon in Benzollösung bildet sich anscheinend ein Monobromderivat

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\left<\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\right>\text{CHBr}$ , das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist (mit Ausnahme von Eisessig) und bei zirka 50° schmilzt. Es zersetzt sich aber außerordentlich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Rotfärbung, ohne daß es gelang, charakterisierbare krystallisierte Zersetzungsprodukte zu isolieren.

Wesentlich beständiger ist das Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Brom, das aus Benzol+Ligroin in gut ausgebildeten orangegelben Prismen erhalten wurde, die bei 106° schmelzen und leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin löslich sind. Es enthält Krystallbenzol und dürfte die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\left<\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\right>\text{CBr}_2$  besitzen.

0.1009 g Substanz gaben 0.0733 g AgBr.

0.1287 g Substanz gaben 0.0926 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_6$
Br.....	30.95	30.63	31.50

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 4284.

Da die Verbindung mit Dimethoxycumaranon nicht in der gewünschten Weise reagiert, wurde sie nicht näher untersucht. Beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln entstehen allmählich bläulichrote Lösungen, aus denen aber krystallisierende Farbstoffe nicht gewonnen werden konnten.

Ist somit das Problem der Darstellung des symmetrischen Sauerstoffisologen des Indigblaus noch nicht gelöst, so gelingt es leicht, durch Einwirkung von  $\alpha$ -Isatinanilid auf Dimethoxycumaranon den halbseitigen indigoiden Farbstoff von obiger Formel zu erhalten. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen in Solventnaphtha geht die Nuance der Lösung schnell von Gelbrot in Blaurot über und beim Erkalten fällt der Farbstoff als krystallinisches kupferglänzendes Pulver aus. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wird er in kleinen, kupferrot glänzenden Krystallen rein erhalten, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte blauviolett erscheinen.

0.1123 g Substanz lieferten 0.2727 g  $\text{CO}_2$  und 0.0458 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1849 g Substanz lieferten 7.7  $\text{cm}^3$  N bei 25° und 756 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5$
C .....	66.43	66.90
H .....	4.43	4.02
N .....	4.60	4.33

Leicht löslich mit bläustichig roter Farbe in Nitrobenzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol; konzentrierte Schwefelsäure löst blaugrün. Die alkoholische Lösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge nach Gelbgrün um, Säuren stellen die ursprüngliche rote Farbe wieder her; mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine hellgelbe Küpe. Bei trockenem Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff fast ohne Zersetzung in einen rotvioletten Dampf, der sich zu haarfeinen Nadelchen von gleicher Farbe verdichtet.

Oxymethoxycumaranon liefert mit Isatinanilid unter gleichen Bedingungen ebenfalls, wenn auch lange nicht so glatt, einen ähnlichen indigoiden Farbstoff, der sehr viel leichter von Alkalien angegriffen wird und nach einer Stickstoffbestimmung die erwartete Zusammensetzung besitzen dürfte.

0.1963 g Substanz gaben 8.6 cm<sup>3</sup> N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>
N .....	4.80	4.53

Dunkelbraune Kryställchen (aus Xylol), deren Lösungen etwas rotstichiger erscheinen als die des Dimethoxyderivates.

Wie zu erwarten, reagiert (nach Beobachtungen von Herrn Dr. J. Prochazka) sowohl das Dimethoxy- wie das Oxy-methoxycumaranon leicht und glatt in bekannter Weise mit Aldehyden unter Bildung von Sauerstoffisologen der Indogenide, von denen hier einige kurz charakterisiert seien. Die Reaktion erfolgt sowohl durch Einwirkung von Soda wie von Salzsäure auf Lösungen beider Komponenten in Alkohol (oder Eisessig).

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  aus Dimethoxycumaranon und Benzaldehyd; krystallisiert aus Eisessig in langen, vierkantigen, schwach gelben, glänzenden Prismen, die bei 148 bis 149° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend orangegelber Farbe aufgenommen werden.

0.1235 g Substanz lieferten 0.327 g CO<sub>2</sub> und 0.055 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
C .....	72.23	72.36
H .....	5.01	4.95

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{CH}}\cdot\overset{2}{\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}}$  aus Dimethoxycumaranon und Salicylaldehyd; aus Eisessig hellorangefarbene Nadeln, die erst oberhalb 240° schmelzen. Schwierig löslich in Soda, leicht in Natronlauge mit gelbstichig roter Farbe. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit derselben Nuance.

0.121 g Substanz lieferten 0.303 g CO<sub>2</sub> und 0.053 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
C .....	68.26	68.45
H .....	4.85	4.70



Da die Verbindung mit Dimethoxycumaranon nicht in der gewünschten Weise reagiert, wurde sie nicht näher untersucht. Beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln entstehen allmählich bläulichrote Lösungen, aus denen aber krystallisierende Farbstoffe nicht gewonnen werden konnten.

Ist somit das Problem der Darstellung des symmetrischen Sauerstoffisologen des Indigblaus noch nicht gelöst, so gelingt es leicht, durch Einwirkung von  $\alpha$ -Isatinanilid auf Dimethoxycumaranon den halbseitigen indigoiden Farbstoff von obiger Formel zu erhalten. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen in Solventnaphtha geht die Nuance der Lösung schnell von Gelbrot in Blaurot über und beim Erkalten fällt der Farbstoff als krystallinisches kupferglänzendes Pulver aus. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wird er in kleinen, kupferrot glänzenden Krystallen rein erhalten, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte blauviolett erscheinen.

0.1123 g Substanz lieferten 0.2727 g  $\text{CO}_2$  und 0.0458 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1849 g Substanz lieferten 7.7  $\text{cm}^3$  N bei 25° und 756 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5$
C .....	66.43	66.90
H .....	4.43	4.02
N .....	4.60	4.33

Leicht löslich mit bläustichig roter Farbe in Nitrobenzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol; konzentrierte Schwefelsäure löst blaugrün. Die alkoholische Lösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge nach Gelbgrün um, Säuren stellen die ursprüngliche rote Farbe wieder her; mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine hellgelbe Küpe. Bei trockenem Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff fast ohne Zersetzung in einen rotvioletten Dampf, der sich zu haarfeinen Nadelchen von gleicher Farbe verdichtet.

Oxymethoxycumaranon liefert mit Isatinanilid unter gleichen Bedingungen ebenfalls, wenn auch lange nicht so glatt, einen ähnlichen indigoiden Farbstoff, der sehr viel leichter von Alkalien angegriffen wird und nach einer Stickstoffbestimmung die erwartete Zusammensetzung besitzen dürfte.

0·1963 g Substanz gaben 8·6 cm<sup>3</sup> N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>
N .....	4·80	4·53

Dunkelbraune Kryställchen (aus Xylol), deren Lösungen etwas rotstichiger erscheinen als die des Dimethoxyderivates.

Wie zu erwarten, reagiert (nach Beobachtungen von Herrn Dr. J. Prochazka) sowohl das Dimethoxy- wie das Oxy-methoxycumaranon leicht und glatt in bekannter Weise mit Aldehyden unter Bildung von Sauerstoffisologen der Indogenide, von denen hier einige kurz charakterisiert seien. Die Reaktion erfolgt sowohl durch Einwirkung von Soda wie von Salzsäure auf Lösungen beider Komponenten in Alkohol (oder Eisessig).

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  aus Dimethoxycumaranon und Benzaldehyd; krystallisiert aus Eisessig in langen, vierkantigen, schwach gelben, glänzenden Prismen, die bei 148 bis 149° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend orangegelber Farbe aufgenommen werden.

0·1235 g Substanz lieferten 0·327 g CO<sub>2</sub> und 0·055 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
C .....	72·23	72·36
H .....	5·01	4·95

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{CH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{2}{\text{OH}}$  aus Dimethoxycumaranon und Salicylaldehyd; aus Eisessig hellorange-gelbe Nadeln, die erst oberhalb 240° schmelzen. Schwierig löslich in Soda, leicht in Natronlauge mit gelbstichig roter Farbe. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit derselben Nuance.

0·121 g Substanz lieferten 0·303 g CO<sub>2</sub> und 0·053 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
C .....	68·26	68·45
H .....	4·85	4·70

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{CH}}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{3}{\text{OH}}$  aus Dimethoxycumaranon und *m*-Oxybenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 202·5 bis 203°. Löslich in Natronlauge mit orangegelber, in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0·127 g Substanz lieferten 0·318 g CO<sub>2</sub> und 0·0566 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
C .....	68·34	68·45
H .....	4·95	4·70

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{CH}}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{4}{\text{OH}}$  aus Dimethoxycumaranon und *p*-Oxybenzaldehyd; zitronengelb, in Natronlauge orangerot löslich.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen in der Thionaphthenreihe<sup>1</sup> sind auch hier die *o*-Oxyderivate am intensivsten, die *m*-Oxyderivate am schwächsten gefärbt.

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$  aus Dimethoxycumaranon und Protocatechualdehyd; orangegelbe Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 217°.

0·2150 g Substanz lieferten 0·510 g CO<sub>2</sub> und 0·091 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	64·80	64·96
H .....	4·70	4·46

Kaum löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig; wird von Sodalösung mit orangeroter Farbe aufgenommen, die durch Natronlauge nach Blauviolett umschlägt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst orangerot. Tonerdebeizen (auf Baumwolle) werden orangerot, Eisen- und Chrombeizen olivbraun angefärbt.

Der Methylenäther dieses Dioxyderivates aus Piperonal und Dimethoxycumaranon krystallisiert aus Eisessig in gelben

<sup>1</sup> P. Friedlaender, Monatshefte für Chemie, 1909, p. 123.



Nadeln, die bei 194 bis 194·5° schmelzen, leicht in heißem Alkohol, Xylol und Eisessig löslich sind und von konzentrierter Schwefelsäure eosinrot aufgenommen werden.

0·116 g Substanz lieferten 0·281 g CO<sub>2</sub> und 0·047 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	66·20	66·25
H .....	4·50	4·29

Kondensiert man in gleicher Weise das oben beschriebene Oxymethoxycumaranon mit Piperonal, so resultiert eine analoge Verbindung, die aus Alkohol in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 190·5° krystallisiert.

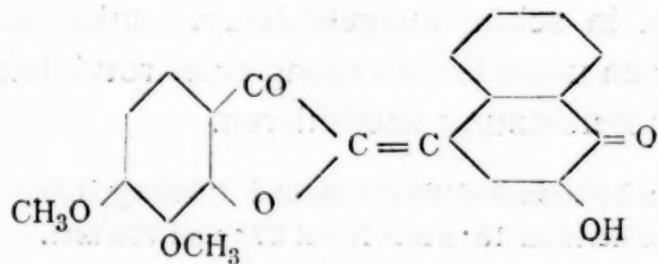
0·110 g Substanz gaben 0·262 g CO<sub>2</sub> und 0·040 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
C .....	65·00	65·38
H .....	4·04	3·84

Beide Verbindungen sind in Natronlauge unlöslich.

Wie mit Aldehyden reagiert das Dimethoxycumaranon auch leicht und glatt mit β-Naphthochinon-4-sulfosäure, doch findet die Kondensation hiermit in ganz anderer Richtung statt. Der entstehende Farbstoff ist als



### 2-Oxynaphthalin-2-Dimethoxycumaranindolignon

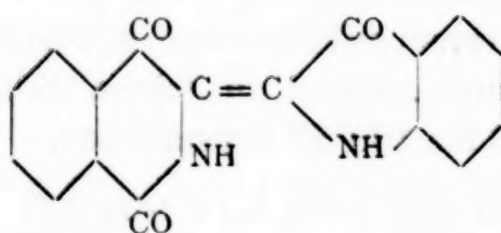
aufzufassen. Das Natronsalz des Farbstoffes scheidet sich in dunkelblauen Nadelchen aus, wenn die verdünnte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen beider Komponenten in der Wärme tropfenweise mit Sodalösung versetzt wird. Der mit Säuren daraus in Freiheit gesetzte Farbstoff ist in den

gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisiert aus viel Eisessig in orangebraunen Nadeln, die sich als schwefelfrei erwiesen.

0·142 g Substanz gaben 0·356 g CO<sub>2</sub> und 0·063 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>
C .....	68·30	68·18
H .....	4·92	4·54



### 1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo.

Nachdem S. Gabriel und Colman<sup>1</sup> am Dioxyisochinolin die Fähigkeit festgestellt hatten, durch Oxydationsmittel in einen roten indigoähnlichen Farbstoff, den sogenannten Carb-indigo überzugehen und sich mit Isatin unter Wasseraustritt zu einer Verbindung zu vereinigen, die man als 1-Oxy-3-isochinolin-3-indolindigo bezeichnen kann, war es sehr wahrscheinlich, daß  $\alpha$ -Isatinchlorid oder Isatin- $\alpha$ -anilid einen dem obigen isomeren Farbstoff liefern würde. Die Reaktion erfolgt in der Tat sehr leicht und der entstehende Farbstoff krystallisiert aus Solventnaphtha in schön ausgebildeten, dunkelblauen Nadeln, die beim Erhitzen unter Entwicklung eines rotvioletten Dampfes unter partieller Zersetzung sublimieren.

0·1232 g Substanz lieferten 0·3162 g CO<sub>2</sub> und 0·0409 g H<sub>2</sub>O.

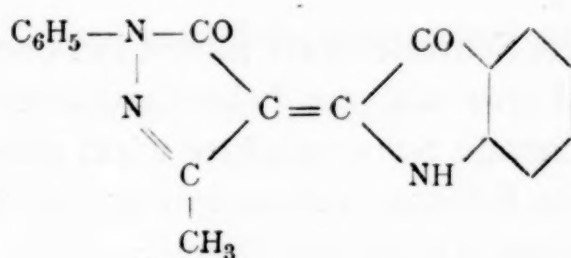
0·1808 g Substanz lieferten 15·8 cm<sup>3</sup> N bei 27° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C .....	70·02	70·35
H .....	3·70	3·45
N .....	9·45	9·65

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 2421.

Etwas löslich mit blauvioletter Nuance in Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung blauviolett. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt eine orangerot gefärbte Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder abscheidet.



### 1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo.<sup>1</sup>

10 g Phenylmethylpyrazolon wurden in der Hitze in 30 cm<sup>3</sup> Xylol gelöst, 12·8 g Isatin- $\alpha$ -anilid in 15 cm<sup>3</sup> Xylol zugegeben und einige Minuten zum Sieden erhitzt, bis die schnell blaurot werdende Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt. Sie erstarrt beim Erkalten zu einem Brei großer, stark glänzender, tafelförmiger Krystalle, die abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert werden. Ausbeute 17 g = 97% der Theorie.

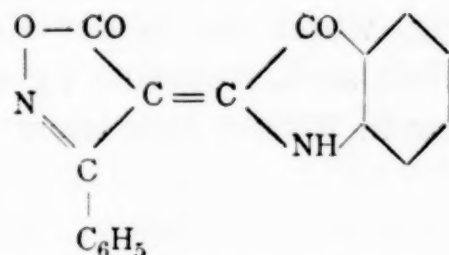
0·1103 g Substanz lieferten 0·2870 g CO<sub>2</sub> und 0·0439 g H<sub>2</sub>O.

0·1537 g Substanz lieferten 19·5 cm<sup>3</sup> N bei 25° und 752 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
C .....	70·97	71·28
H .....	4·43	4·29
N .....	13·93	13·86

<sup>1</sup> Der diesem Farbstoff analog konstituierte, aus Phenylisoxazon und Isatinchlorid von der Formel



wurde vor kurzem von A. Wahl beschrieben (Compt. rend., 148, 352). Er zeigt eine sehr viel rotstichigere Nuance bei ganz ähnlichem chemischen Verhalten.



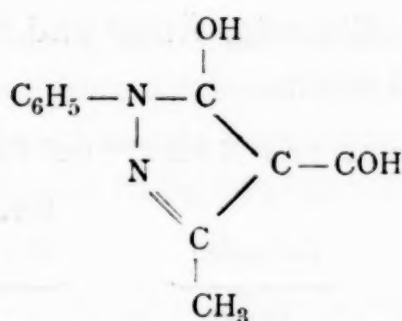
Der Farbstoff ist leicht löslich in warmem Nitrobenzol, Xylol und Eisessig und scheidet sich daraus in kompakten, glänzenden, fast schwarzen Tafeln ab; schwerer löslich in Alkohol und Benzol, kaum in Äther und Ligroin, die nur eine schwache bläulichrote Färbung annehmen; unwesentlich in Wasser, etwas löslich dagegen als schwache Base in konzentrierter Salzsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Veränderung mit rotbrauner Farbe auf, die beim Verdünnen nach Blaurot umschlägt. Rauchende Schwefelsäure wirkt sulfurierend.

Bei trockenem Erhitzen verwandelt er sich unter partieller Zersetzung in einen orangeroten Dampf.

Beim Erwärmen mit Hydrosulfit und Soda entsteht eine hellgelbe Küpe. Gegen Alkalien ist die Verbindung sehr empfindlich. Schon beim Digerieren mit zehnprozentiger Natronlauge in der Kälte, schneller beim Erwärmen tritt Lösung (mit blauer Farbe) ein, aus der sich jedoch der Farbstoff beim Ansäuern noch unverändert wieder abscheiden läßt. Bei längerem Stehen, schneller beim Kochen wird sie gelb und enthält dann die Spaltungsprodukte, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in starker Natronlauge leicht voneinander trennen lassen. Wir verfahren zu diesem Zwecke wie folgt.

16 g Phenylmethylpyrazolindolindigo wurden mit 20 cm<sup>3</sup> zehnprozentiger Natronlauge so lange gekocht, bis in einer Tüpfelprobe beim Ansäuern kein Farbstoff mehr regeneriert wurde. Beim Erkalten scheiden sich dann aus der schwach gelben Lösung schön ausgebildete weiße, nadelförmige Kristalle ab, die von dem in Lösung bleibenden anthranilsauren Natron abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Vollständig befreit von diesem werden sie durch nochmaliges Auskrystallisierenlassen aus möglichst wenig zehnprozentiger Natronlauge oder Kochsalzlösung, worin sie in der Kälte nur wenig, in der Hitze leicht löslich sind. Ausbeute 7 g (60% der Theorie). Sie bestehen aus dem in Wasser sehr leicht löslichen Natriumsalz des



### 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds,

den man aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongo-papier abscheidet. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Brei rein weißer Nadelchen, die aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert werden können und in reinem Zustand bei 173 bis 174° schmelzen.

0·1218 g Substanz lieferten 0·2903 CO<sub>2</sub> und 0·0565 H<sub>2</sub>O.

0·1247 g Substanz lieferten 16·0 cm<sup>3</sup> N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C .....	65·03	65·35
H .....	5·16	4·95
N .....	14·02	13·86

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser ohne Färbung. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind hellgelb, die mit Wasser mischbaren werden auf Zusatz vom Wasser entfärbt. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid braun gefärbt, die Farbe verschwindet auf Zusatz von Soda und kehrt beim Ansäuern mit Salzsäure wieder.

Der Aldehyd besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften; letztere überwiegen. Er löst sich in Soda wie in Ammoniak und gibt in letzterer Lösung mit AgNO<sub>3</sub> ein ziemlich beständiges, schwerlösliches, weißes Silbersalz. Beim Versetzen der heißen essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin entsteht ein strohgelber körnigkrystallinischer Niederschlag des

Phenylhydrazons, das aus verdünntem Alkohol in zarten hellgelben Nadelchen krystallisiert, die bei 159° schmelzen

zukommt. Man erhält dasselbe durch Vereinigung der beiden getrennten Komponenten oder einfacher, wenn man die alkali-



sche Zersetzungslösung des Indigos mit Salzsäure ansäuert. Sie erstarrt dann zu einem zitronengelben Brei feiner Nadeln, die nach dem Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Hellgelbe nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 240°.

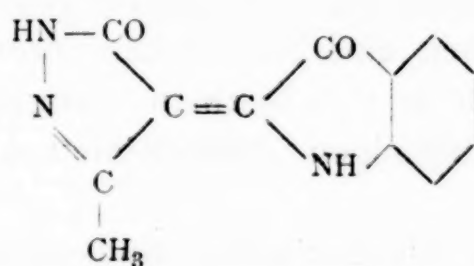
0.1954 g Substanz lieferten 24 cm<sup>3</sup> N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
N .....	13.42	13.10

Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und heißem Wasser. Sowohl der basische wie der saure Charakter sind nur ganz schwach ausgeprägt.

Die Verbindung ist in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge oder Ammoniak erst in der Hitze. Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sich auf Zusatz von Chlorbarium ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Bariumsalz aus.



### 3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo.

Das zur Herstellung dieses Farbstoffes erforderliche 3-Methylpyrazolon wurde nach den Angaben von L. Knorr<sup>1</sup> aus Acetessigester und Hydrazinsulfat in guter Ausbeute erhalten. Infolge seiner schweren Löslichkeit in Xylol wird die Kondensation mit Isatinanilid zweckmäßig in Nitrobenzollösung vorgenommen. Beim Erwärmen äquivalenter Mengen geht die Farbstoffbildung bei zirka 150° schnell und quantitativ vor sich, indem die ursprünglich orangerote Lösung in Karminrot umschlägt. Längeres oder höheres Erhitzen führt unter Braun-

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 253.

färbung zu Zersetzungen. Beim Erkalten der Nitrobenzollösung scheiden sich kleine dunkelviolette Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Ligroin aus viel Alkohol oder aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden und daraus in feinen, langen, dunkelvioletten, metallglänzenden Nadeln erhalten werden. Ausbeute 4 g aus 2 g Methylpyrazolon und 4.5 g Isatinanilid = 86% der Theorie.

0.1422 g Substanz gaben 0.3299 g CO<sub>2</sub> und 0.0549 g H<sub>2</sub>O.

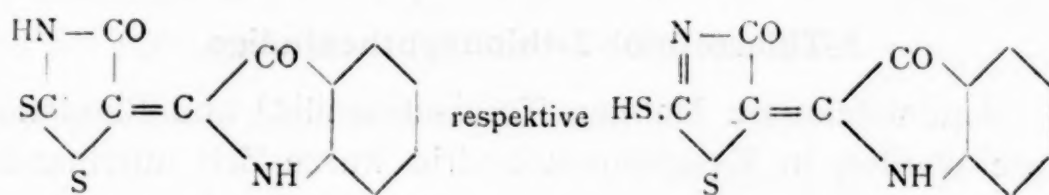
0.1364 g Substanz gaben 23.2 cm<sup>3</sup> N bei 24° und 750 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
C .....	63.28	63.62
H .....	4.29	3.97
N .....	18.81	18.50

Der Farbstoff löst sich mit karminroter Farbe leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol, schwer in Xylol. Er ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Phenylmethylpyrazolonderivat auch in heißem Wasser etwas löslich und erteilt demselben eine kräftige karminrote Färbung. Beim Erhitzen verwandelt er sich in einen orange gefärbten Dampf, der sich zu nadelförmigen dunkelvioletten Krystallen kondensiert.

Die basischen Eigenschaften sind ziemlich ausgeprägt. Konzentrierte Salzsäure löst mit karminroter, konzentrierte Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen nach Karminrot umschlägt. Sulfurierung scheint beim Erhitzen nicht zu erfolgen. Gegen Alkalien ist der Farbstoff sehr empfindlich; schon Soda, Ammoniak, ferner Natronlauge und Barytwasser entfärben die alkoholische Lösung vollständig in der Kälte (unter vorübergehendem Auftreten einer blauen Färbung), zunächst ohne Spaltung des Moleküls, die aber beim Erwärmen mit Natronlauge sehr schnell erfolgt. Die Abspaltung von Anthranilsäure kann hierbei leicht nachgewiesen werden; die Isolierung des vermutlich gleichzeitig entstandenen Methylpyrazolonaldehyds gelang aber nicht, da die Löslichkeit seines Natriumsalzes von der des anthranilsauren Natrons nicht

erheblich verschieden und auch in konzentrierter Natronlauge sehr groß ist.



### 5-Thiazolthiol-2-indolindigo.

Die Kondensation von Rhodaninsäure mit  $\alpha$ -Isatinanilid gelingt nicht beim Erhitzen in Xylollösung, leicht dagegen mittels Essigsäureanhydrid. Die orangerote Lösung äquivalenter Mengen in möglichst wenig Essigsäureanhydrid färbt sich beim Kochen schnell bläulichrot und scheidet den Farbstoff beim Erkalten krystallinisch ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ihn in fast schwarzen feinen Nadeln.

0·1064 g Substanz lieferten 0·1869 g BaSO<sub>4</sub>.

0·1451 g Substanz lieferten 14·4 cm<sup>3</sup> N bei 28° und 757 mm.

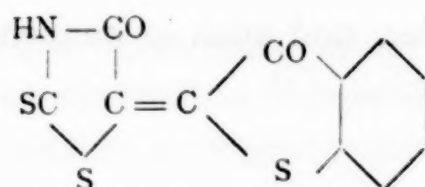
0·0957 g Substanz lieferten 9·5 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	I	II	
S .....	24·11	—	24·43
N .....	10·91	10·80	10·69

Leicht löslich mit bläustichig roter Nuance in Nitrobenzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzolkohlenwasserstoffen, unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen geht der Farbstoff in einen braunen Dampf über und sublimiert zu violettschwarzen Stäbchen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzigbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Bläulichrot umschlägt. Sodalösung nimmt mit roter Farbe auf, die durch überschüssige zehnpromzentige Natronlauge hellgelb wird, durch Zusatz von Säuren den Farbstoff wieder abscheidet. Sodaalkalisches Hydrosulfit gibt eine hellgelbe Küpe.





### 5-Thiazolthiol-2-thionaphthenindigo.

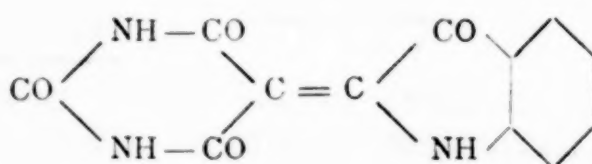
Äquimolekulare Mengen Thioisatinanilid<sup>1</sup> und Rhodaninsäure werden in Essigsäureanhydrid kurze Zeit miteinander gekocht. Der als rotbraune krystallinische Masse abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus siedender Solventnaphtha umkrystallisiert. Rotbraune glänzende Nadelchen, schwer löslich in allen niedriger siedenden Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe.

0.0886 g Substanz lieferten 0.2084 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
S .....	34.16	34.40

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung in der Kälte mit olivbrauner Farbe. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt eine hellgelbe Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder abscheidet.



### Dioxypyrimidin-2-indolindigo.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Barbitursäure in Xylol, Nitrobenzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln wurde die Kondensation mit  $\alpha$ -Isatinanilid in Essigsäureanhydrid vorgenommen, doch verläuft sie hierin nicht einheitlich. Beim Stehenlassen der Lösung äquimolekularer Mengen beider Komponenten scheiden sich allmählich kleine, karminrote, metallglänzende Kryställchen aus, die sich unter dem Mikroskop

<sup>1</sup> A. Bezdzik, P. Friedlaender und P. Koeniger, Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 234.

als orangerot durchscheinende Nadeln erwiesen. Wegen ihrer Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mußte auf ein Umkrystallisieren verzichtet werden. Zur Analyse wurden sie mehrfach mit Eisessig, Wasser und Alkohol ausgekocht und bei 120° getrocknet (Ausbeute 50% der Theorie).

0.1415 g Substanz gaben 21.9 cm<sup>3</sup> N bei 27° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N .....	16.71	16.39

(Aus der vom Farbstoff abfiltrierten Essigsäureanhydridmutterlauge scheidet sich bei längerem Stehen in etwas größerer Menge, namentlich bei höherer Temperatur eine zweite nicht näher untersuchte Verbindung in hellrosa gefärbten schillernden Kryställchen aus, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich ist und aus Alkohol in feinen Büscheln krystallisiert.)

Dioxydimidinindolindigo wird nur von Nitrobenzol, Benzoessäureäthylester und Chinolin in der Hitze spurenweise mit orangeroter Farbe gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit blauvioletter Farbe auf, die beim Erhitzen schließlich unter völliger Zersetzung nach Hellgelb umschlägt. In konzentrierter Salzsäure ist der Farbstoff in der Wärme etwas mit karminroter Farbe löslich.

In Berührung mit zehnprozentiger Natronlauge färben sich die Krystalle vorübergehend grünlich schwarz und gehen rasch in eine hellgelbe Lösung über, aus der zunächst der Farbstoff beim Ansäuern anscheinend unverändert wieder abgeschieden wird. Bei längerem Kochen tritt vollständige Zersetzung ein, doch konnte als Reaktionsprodukt nur Anthranilsäure nachgewiesen werden.

the history of the world, from the beginning of time to the present day, is a subject of great interest and importance. It is a subject which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages, and which has been the subject of many of the most valuable works of literature.

It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages. It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages.

It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages. It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages.

It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages. It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages.

It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages. It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages.

It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages. It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages.

It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages. It is a subject which has been the subject of many of the most valuable works of literature, and which has attracted the attention of many of the greatest minds of all ages.



# Über den Verlauf der Hydrolyse von Proteinen mit wässriger oder mit alkoholischer Salzsäure

von

Dr. M. Pfannl.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1909.)

In unserem Institute ist von Dr. Przibram die Beobachtung gemacht worden, daß Proteine, in absolutem Alkohol suspendiert, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, beim Erwärmen relativ leicht in Lösung gehen und hydrolysiert werden. Anfänglich ist die Hydrolyse nur partiell, späterhin treten aber die einfachsten Spaltungsprodukte in Form ihrer Ester auf. Als diese in der Gelatine der Menge nach bestimmt wurden, zeigte sich, daß Glykokoll relativ in viel kleinerer Menge nachzuweisen war als bei der Hydrolyse mit wässriger Salzsäure, während die Ester der kohlenstoffreicheren Aminosäuren, wie Leucin, in relativ nicht wesentlich verminderter Ausbeute erhalten wurden.

Es konnte dieses in verschiedener Weise gedeutet werden; einmal so, daß die Hydrolyse durch alkoholische Salzsäure anders verläuft als durch wässrige, daß bei jener zunächst an jenen Stellen des Proteinmoleküls vollständiger Zerfall eintritt, an welchen vorwiegend Leucin und Alanin peptidartig verkettet sind, mit anderen Worten, daß Leucin unter Umständen weniger fest gebunden ist als das Glykokoll. Andererseits war es ebensogut möglich, daß bei der Hydrolyse in Alkohol aus diesem und Salzsäure Wasser entsteht, dieses die Esterifizierung hindert, was bei dem viel unbeständigeren Glykokollester mehr Ausschlag gibt wie bei den Estern von Leucin, Alanin etc.

Wenn die erste Möglichkeit die richtige ist, wäre für die Untersuchung der Proteine ein neuer Weg vorhanden. Ich habe deshalb über Aufforderung von Prof. Skraup die Versuche von Dr. Przibram mit der Gelatine wiederholt und sie auch auf das Seidenfibroin ausgedehnt, welches gleichfalls viel Glykokoll enthält.

Es sei von vornherein bemerkt, daß die Untersuchung ergeben hat, daß sowohl bei Gelatine wie bei Seidenfibroin qualitativ und quantitativ dieselben Produkte entstehen, ob die Hydrolyse durch wässrige oder alkoholische Salzsäure erfolgt, vorausgesetzt, daß man Sorge trägt, daß der leicht zersetzliche Ester des Glykokolls nicht schon während des Darstellungsverfahrens wieder teilweise verseift wird.

Daß die Hydrolyse der Proteine aus alkoholischer Salzsäure relativ leicht vor sich geht, ist immerhin bemerkenswert. Ob in manchen Fällen die Überführung der Produkte der Hydrolyse in Ester präparativ erleichtert wird, wenn von vornherein mit alkoholischer Salzsäure erhitzt wird, wobei ein Teil der entstandenen Aminosäuren von vornherein esterifiziert wird, kann ich nicht ohneweiters entscheiden. Beim Seidenfibroin, das durch alkoholische Salzsäure sehr schwer in Lösung gebracht wird, liegt ein solcher Vorteil nicht vor.

### Experimenteller Teil.

Das Fibroin aus Seide wurde nach E. Fischer durch Erhitzen von Rohseide mit Wasser im Autoklaven dargestellt. Es wurden 500 g Rohseide zweimal hintereinander in 2.5 l Wasser 5 Stunden auf 130° erhitzt.

70 g lufttrockene Substanz, 6.2% Wasser enthaltend, wurden mit 500 cm<sup>3</sup> rauchender Salzsäure übergossen, die fast sofort löste. Es wurde 8 Stunden am Wasserbad erhitzt und im übrigen die Vorschrift von E. Fischer befolgt. Die Abscheidung der freien Ester erfolgte mit Natronlauge.

Von salzsaurem Glykokollester erhielt ich nach der ersten Veresterung 36.3 g, nach der zweiten 4.8 g, in Summe 41.2 g vakuumtrockener Substanz. Die Rohkrystallisation hatte den Schmelzpunkt: 133°, nach der Umkrystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt: 144.5°.

Das Filtrat wurde auf Ester verarbeitet. Die Rohester wogen 61 g.

Bei der Destillation wurde erhalten:

Fraktion bis 50° (Druck 18 mm) ...	11.1 g
Fraktion 50 bis 80° (Druck 13 mm) ...	17.5 g
Fraktion 80 bis 120° .....	6.6 g
Rückstand .....	9 g

Es wurden somit erhalten:

freies Glykokoll .....	33.8%
flüchtige Ester .....	53.8%

Diese Ziffern sind aus den Angaben von E. Fischer nicht ohneweiters vergleichbar, da er bloß die Gewichte nach zweimaliger Fraktionierung angibt. Nimmt man an, daß bei diesen dieselben Verluste eintreten, wie Fischer sie bei zweimaliger Fraktionierung der Ester aus Casein beobachtet hat, so berechnet sich die Menge der Ester nach der ersten Fraktionierung mit 46.8%.

Nach Fischer:

Glykokoll .....	38.3%
Ester (umgerechnet) .....	46.8%

### Hydrolyse des Fibroins mit Alkohol.

Fibroin wurde 10 Stunden auf 100° bei 12 mm Druck erhitzt. Eine Probe ergab Gewichtskonstanz. 66 g des ganz trockenen Fibroins wurden in 1½ l absoluten Alkohols suspendiert und dieser mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Hierauf wurde im Glyzerinbade erhitzt. Die vollständige Lösung des Fibroins erfolgte erst nach etwa 30 Stunden. Während des Erhitzens wurde Salzsäuregas durchgeleitet und verdampfte ein sehr erheblicher Teil des Alkohols, welcher von Zeit zu Zeit ergänzt wurde. Nach vollständigem Lösen wurde noch 8 Stunden erhitzt. Przibram hat in ähnlichen Fällen zur Krystallisation gestellt, eventuell nach teilweisem Abdestillieren. Ich habe bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum vollständig abdestilliert, den Rückstand mit 250 cm³ absoluten

Alkohol gelöst, kalt mit Salzsäuregas gesättigt und dann 2 Stunden erhitzt. Beim Stehen im Eisschrank krystallisierten 43 g Chlorhydrat des Glykokollesters (vakuumtrocken), die den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt  $144.5^{\circ}$  hatten.

Die Mutterlauge der Rohkrystallisation krystallisierte, neuerdings verestert, nicht mehr. Die flüchtigen Ester wurden genau so, wie früher beschrieben, isoliert.

Fraktion bis $60^{\circ}$ (Druck 16 mm) ...	15.3 g
Fraktion 60 bis $80^{\circ}$ (Druck 12 mm) ...	18.3 g
Fraktion 80 bis $128^{\circ}$ (Druck 15 mm) ...	4.6 g
Rückstand .....	9.0 g

In Prozenten wurden erhalten:

	Hydrolyse	
	mit wässriger	mit alkoholischer
	Salzsäure	
Glykokoll .....	33.8	35.1
Flüchtige Ester..	53.9	57.8

Der Unterschied beider Verfahren schwankt deshalb innerhalb der Versuchsfehler.

Der Rohester des Glykokolls wird aus Gelatine viel reiner und weißer erhalten wie aus Fibroin, gleichgültig ob dieses bei An- oder Abwesenheit von Alkohol hydrolysiert wird.

### Hydrolyse der Gelatine mit Alkohol.

61 g Gelatine, die im Vakuumtrockenschrank bei  $160^{\circ}$  und 15 mm Druck zum konstanten Gewicht gebracht waren, wurden in 1200 g absoluten Alkohol suspendiert, der in der Kälte mit Salzsäure gesättigt worden war. Die Gelatine war schon nach achtstündigem Erhitzen verschwunden, welches noch weitere 8 Stunden fortgesetzt wurde. Im übrigen wurde ganz so verfahren wie bei dem Versuche mit Fibroin.

Das Glykokolesterchlorhydrat wog 12.2 g, es schmolz vakuumtrocken bei  $140^{\circ}$ , aus Alkohol umkrystallisiert bei  $144.5^{\circ}$ .



Die Rohester wogen 40 g.

Fraktion	bis 50° (Druck 14 mm) . . . .	3·5 g
Fraktion	50 bis 125° (Druck 10 mm) . . . .	10·4 g
Fraktion	125 bis 165° . . . . .	8·3 g
Rückstand	. . . . .	4·0 g

In Prozenten wurden erhalten:

Glykokoll . . . . .	10·8
Ester . . . . .	36·7

Da E. Fischer auch bei der Gelatine eine zweimalige Destillation ausgeführt und nur die Gewichte nach der zweiten Fraktionierung angenommen hat, habe ich dessen Zahlen zum Vergleiche in der schon erwähnten Weise umgerechnet.

Es ergaben sich dann 31·5% Ester, während ich 36·7% erhielt, was gut übereinstimmt. Für das Glykokoll gibt Fischer 16·2% an, während ich nur 10·8% erhalten habe. Meine Zahl stimmt aber mit den späteren Bestimmungen von Skraup und Hummelberger,<sup>1</sup> die 9·7% angeben, recht gut überein.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 451—469 (1908).



# Gegenseitige Umsetzung von Semicarbazonen und Phenylhydrazonen

von

Dr. Gustav Knöpfer.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Brünn.

*Mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Kunst, Wissenschaft und Literatur in Böhmen.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1910.)

Zur Frage der gegenseitigen Verdrängbarkeit von Stickstoffradikalen, die an Kohlenstoff doppelt gebunden sind, habe ich in meiner letzten Arbeit<sup>1</sup> durch die Überführung einer Reihe von Azinen in Hydrazone einen Beitrag geliefert und hierbei auf anderweitig beobachtete ähnliche Verdrängungserscheinungen hingewiesen, denen ich zunächst noch einige weitere Fälle aus der Literatur anfüge.

Georg Pinkus<sup>2</sup> setzte das Methylglyoxalbenzoylosazon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin für sich in das Phenyllosazon um. Auwers und Richter<sup>3</sup> haben das *l*-Arabinosephenylhydrazon und Oxim durch Behandeln mit der entsprechenden Base in das *p*-Bromphenyllosazon übergeführt. Eibner und Hoffmann<sup>4</sup> verdrängten den Anilinrest im Anilchinophtalon durch den Phenylhydrazinrest. Ofner<sup>5</sup> hat in seinen Untersuchungen über Methyl- und Benzylphenylhydrazone der Zuckerarten gezeigt, daß der sekundäre Hydrazinrest durch

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 804 (1908).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 31, 35 (1898).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 32, 3387 (1899).

<sup>4</sup> Berl. Ber., 37, 3019 (1904).

<sup>5</sup> Berl. Ber., 37, 3362 (1904).

den Phenylhydrazinrest vertretbar ist. Ähnlich haben auch Votoček und Voudraček<sup>1</sup> nachgewiesen, daß man aus dem Benzal-Methylphenylhydrazon und Benzal-*p*-Nitrophenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin das Phenylhydrazon erhalten könne, und daß dieses Verhalten auch für die Hydrazone und Osazone der Zuckerarten Gültigkeit habe. Wilhelm Meister<sup>2</sup> schließt aus dem Eintritt des Hydrazinrestes an Stelle von N, H und O in der Methazonsäure auf das Vorhandensein einer Oximgruppe in dieser Säure. Schließlich hat H. Biltz<sup>3</sup> beobachtet, daß die Oximgruppe im Diacetylmonoxim und Benzoinoxim durch den Rest des Harnstoffes substituiert werden kann. In weiterer Verfolgung dieses Themas habe ich nun die gegenseitige Umsetzung der Semicarbazone und Hydrazone untersucht, worüber ich nachstehend berichte.

Die Umsetzungen gelangen nach beiden Richtungen nahezu in allen untersuchten Fällen. Die Reaktion ist umkehrbar und verläuft naturgemäß nie vollständig. Es tritt vielmehr ein Gleichgewichtszustand ein, der in erster Reihe durch das Mengenverhältnis der einwirkenden Massen und nur in untergeordnetem Maße von der Temperatur abhängt. Es hat sich ergeben, daß bei der Einwirkung von maximal 5 Molekülen des zersetzenden Reagens die Umsetzung in der Regel praktisch vollständig eintrat.

Da auf diesem Wege ein Einblick in die relative Größe der Bindungsfestigkeit der beiden in Betracht kommenden Atomgruppen nicht zu gewinnen war, habe ich dieses Ziel dadurch zu erreichen versucht, daß ich auch das Verhalten der Aldehyde, resptive Ketone auf ein molekulares Gemenge von Phenylhydrazin und Semicarbazid prüfte. Allein auch hier bildete sich entweder ein Gemenge der möglichen Verbindungen oder ließ die Bevorzugung der Bildung von nur einer keine Regelmäßigkeit erkennen. Auf keinen Fall war die Löslichkeit der entstandenen Verbindung für deren Entstehen bestimmend, da die Semicarbazone durchwegs schwer lösliche, die Hydrazone leicht lösliche Körper sind.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 37, 3845 (1904).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 40, 3436 (1907).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 41, 1884 (1908).



Schließlich habe ich der Analogie halber auch die bei den Azinen beobachtete Reaktion auf ihre Umkehrbarkeit geprüft und untersucht, ob sich Hydrazone in Azine umsetzen lassen. Die Verdrängbarkeit der Azingruppe durch den Phenylhydrazinrest vollzog sich dort ausschließlich als Folge verschiedener Affinitätsgröße der beiden Radikale und daraus war zu schließen, daß diese Reaktion nicht auch im umgekehrten Sinne durchführbar sein werde. Die Versuche, deren Ergebnisse ich an dieser Stelle einfüge, bestätigten diese Annahme.

Die Phenylhydrazone folgender Aldehyde, respektive Ketone wurden in dieser Richtung untersucht.

Benzaldehyd,  
Zimmtaldehyd,  
Piperonal,  
*m*-Nitrobenzaldehyd,  
Cuminol,  
Paraoxybenzaldehyd,  
Dimethylamidobenzaldehyd,  
Protocatechualdehyd,  
Resorcydaldehyd,  
Acetophenon,  
*p*-Amidoacetophenon.

Die Hydrazone wurden in Alkohol gelöst, mit der wässrigen Lösung eines etwa zweifachen Überschusses der theoretischen Menge von Hydrazinsulfat und Soda versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wurde mit Wasser versetzt und die Fällung untersucht.

Bloß beim Resorcydaldehyd hat sich das Azin gebildet, in allen übrigen Fällen<sup>1</sup> trat, wie zu erwarten war, die Umsetzung nicht ein.

Die Umsetzung der Semicarbazone in die Phenylhydrazone erfolgte durchaus in der Hitze und entweder in

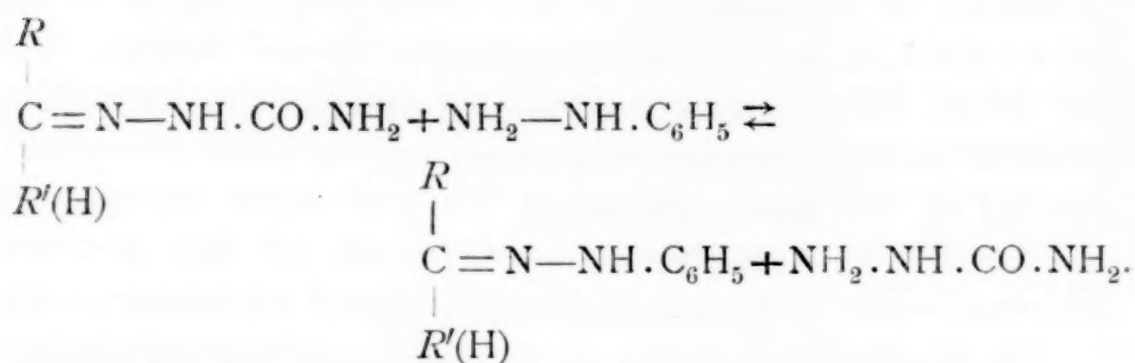
---

<sup>1</sup> Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des *p*-Amidoacetophenonhydrazons mit der wässrigen Lösung des Hydrazinsulfats schieden sich nach einiger Zeit Krystalle des schwefelsauren Salzes des Hydrazons aus. Es ist, wie das salzsaure Salz in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Aus dem Hydrazon direkt hergestelltes Sulfat erwies sich damit identisch.

alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung. Im letzteren Falle wurde stets vorher die Beständigkeit des umzusetzenden Semicarbazons gegen Eisessig geprüft. Zu der Lösung des Semicarbazons wurde 1 Molekül Phenylhydrazin gefügt und erst, wenn diese Menge nicht ausreichte, ein Überschuß der Base zugesetzt.

Die entgegengesetzte Reaktion, die Überführung der Phenylhydrazone in die Semicarbazone (in der Folge als »Umkehrung« bezeichnet), wurde unter womöglich gleichen Lösungsverhältnissen wie die Umsetzung ausgeführt und zu diesem Zwecke das Phenylhydrazon in Alkohol gelöst und hierzu die erforderliche Menge von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat, in möglichst wenig Wasser gelöst, gefügt.

Die sich hier abspielenden Verdrängungserscheinungen werden durch folgende Gleichung ausgedrückt:



### 1. Benzaldehyd.

Das aus Benzaldehyd und salzsaurem Semicarbazid in wässriger Lösung erhaltene Semicarbazon setzte sich schon bei der Einwirkung molekularer Mengen von Phenylhydrazin bei 18stündigem Kochen in alkoholischer Lösung fast vollständig in das Hydrazon um. Das Reaktionsprodukt, im Vakuum eingeengt, schied Krystalle vom Schmelzpunkt des Hydrazons,  $156^\circ$ <sup>1</sup> aus. In Eisessig erfolgt die Umsetzung schon nach kurzem Kochen.

Umkehrung. In die alkoholische Lösung des Hydrazons wurde die wässrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid und

<sup>1</sup> Annalen, 190, 134 (1877), E. Fischer.

Kaliumacetat gegossen. Es zeigte sich, daß die Reaktion sowohl in der Kälte als auch in der Hitze stattfand, und daß die Umsetzung bei Einwirkung von 3 Molekülen Semicarbazid nahezu vollständig erfolgt. Das Semicarbazon, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 214 bis 216°.<sup>1</sup>

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Zu der alkoholischen Lösung des Phenylhydrazins (1 Molekül) wurde die konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid (1 Molekül) und Kaliumacetat hinzugefügt und die alkoholische Lösung des Benzaldehyds (1 Molekül) zugesetzt. Die vollkommen klare Mischung wurde in zwei Teile geteilt, wovon der eine zwei Stunden erhitzt, der andere einen Tag stehen gelassen wurde. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab, daß sich in beiden Fällen bloß das Hydrazon gebildet hatte, zumindest entzog sich etwa entstandenes Semicarbazon der Agnoszierung. In weiteren analog ausgeführten Versuchen wurde die Menge des Semicarbazids um je ein Molekül gesteigert und es ergab sich, daß für diesen Aldehyd bei Anwesenheit von 1 Molekül Phenylhydrazin 6 Moleküle Semicarbazid erforderlich waren, um zur Semicarbazonbildung zu führen. Hingegen machte sich ein wesentlicher Einfluß der Reaktionstemperatur nicht bemerkbar.

## 2. Salicylaldehyd.

Die Komponenten (Semicarbazon und Phenylhydrazin) wurden in alkoholischer Lösung 10 Stunden gekocht, wobei sich die Lösung klärte und eine grünliche Farbe annahm. Beim Eindunsten schieden sich Krystalle des Hydrazons, Schmelzpunkt 142°,<sup>2</sup> aus. Die Umsetzung erfolgte erst bei Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin. In Eisessig fand sie schon nach kurzem Aufkochen statt, doch tritt da vorerst die Bildung des Azins ein,<sup>3</sup> welches sich dann weiter ins Hydrazon umsetzte. Daß jedoch bei der Umsetzung in alkoholischer Lösung

---

<sup>1</sup> Annalen, 270, 34 (1892), Thiele.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 17, 575 (1884), E. Fischer.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 34, 4299 (1901), W. Borsche.

eine intermediäre Bildung von Azin nicht vor sich gehe, wurde durch einen gesonderten Versuch festgestellt. Bei zehnstündigem Kochen des Semicarbazons in Alkohol schied es sich wieder unverändert rein weiß aus. Eine auch nur teilweise vor sich gegangene Azinbildung würde sich durch Gelbfärbung bemerkbar gemacht haben.

Umkehrung. Molekulare Gemenge des Hydrazons und salzsaurem Semicarbazid wurden in verdünnter alkoholischer Lösung sich selbst überlassen. Mit Wasser gefällt, scheiden sich Krystalle aus, die mit Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt  $229^{\circ}$ <sup>1</sup> zeigen. In der Hitze erfolgt die Verdrängung ebenfalls.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Verfährt man in gleicher Weise wie beim vorigen Aldehyd, so zeigt sich, daß in der Hitze fast nur das Hydrazon, beim längeren Kochen hingegen ein Gemisch von diesem und Semicarbazon entsteht.

### 3. *p*-Oxybenzaldehyd.

Das Semicarbazon entsteht aus dem Aldehyd und salzsaurem Semicarbazid in wässriger Lösung und stellt eine vollkommen weiße, bei  $218^{\circ}$  schmelzende Krystallmasse dar, während Borsche und Boltzer<sup>2</sup> es als gelbliche, bei 223 bis  $225^{\circ}$  schmelzende Verbindung beschrieben. Die Umsetzung ins Hydrazon gelingt in alkoholischer Lösung nicht, hingegen erfolgt sie in 20prozentiger Essigsäure. Das Semicarbazon wurde durch Aufkochen in genannter Säure gelöst und etwa 4 Moleküle Phenylhydrazin zugesetzt. Es schied sich alsbald eine voluminöse Fällung aus, die den Schmelzpunkt des Hydrazons,  $178^{\circ}$ ,<sup>3</sup> zeigte. Das Semicarbazon für sich in gleicher Weise mit 20prozentiger Essigsäure behandelt, blieb vollständig unverändert. Auch hier würde sich eine auch nur partielle Bildung von Azin durch Gelbfärbung der Lösung kenntlich gemacht haben.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 34, 4299 (1901), W. Borsche.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 34, 2098 (1901).

<sup>3</sup> Annalen, 248, 99 (1889), Rudolph.



Umkehrung. Hydrazon, salzsaures Semicarbazid (4 Moleküle) und die entsprechende Menge Kaliumacetat wurden in verdünnter alkoholischer Lösung zur Einwirkung gebracht und die Lösung nach mehreren Stunden mit Wasser versetzt. Die entstandene Fällung ergab mit Alkohol gereinigt Semicarbazon. Bei der Einwirkung von bloß 1 Molekül Semicarbazid trat die Verdrängung nicht ein.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Sowohl in der Kälte wie auch bei einstündigem Kochen hat sich in diesem Falle nur das Hydrazon gebildet.

#### 4. Vanillin.

In alkoholischer Lösung konnte das Semicarbazon nicht ins Hydrazon umgesetzt werden, es trat Verharzung ein. Bei Anwendung von Eisessig, gegen den das Semicarbazon beständig ist, wird dieser Übelstand zwar nicht ganz vermieden, doch konnten aus der Reaktionsmasse Krystalle ausgeschieden werden, die an ihrem Schmelzpunkt und der leichten Löslichkeit in Alkohol als das Hydrazon zu erkennen waren. Schmelzpunkt des Hydrazons  $105^{\circ}$ .<sup>1</sup>

Umkehrung. Molekulare Mengen reagierten weder in der Kälte noch in der Hitze. Erst bei der Einwirkung von 4 Molekülen Semicarbazid erfolgte die Bildung des Semicarbazons. Schmelzpunkt  $229^{\circ}$ .<sup>2</sup>

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich nach mehreren Stunden Krystalle aus. Die gleiche Verbindung entsteht beim Fälln der Mutterlauge mit Wasser. Es hat sich das Semicarbazon gebildet. In der Hitze verläuft die Reaktion in gleicher Weise.

#### 5. Anisaldehyd.

Auch bei dem Semicarbazon dieses Aldehyds gelang die Umsetzung ins Hydrazon nur in eisessigsaurer Lösung und bei Einwirkung von 4 Molekülen Phenylhydrazin. Schmelzpunkt des Hydrazons  $121^{\circ}$ .<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Berl. Ber., 18, 1662 (1885), Tiemann und Kees.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 344 (1905), Ott.

<sup>3</sup> Annalen, 248, 103 (1888), Rudolph.

Umkehrung. Molekulare Mengen wurden in verdünnter alkoholischer Lösung aufeinanderwirken gelassen. Es entsteht sogleich eine schwache Fällung. Die Flüssigkeit wurde geschüttelt und in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte ergab nach einstündigem Kochen unverändertes Hydrazon. Die andere Hälfte wurde bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, und zwar wurde wiederum ein Teil sogleich aufgearbeitet und liefert ebenfalls unverändertes Hydrazon, während der andere Teil einen Tag sich selbst überlassen wurde. Nach dieser Zeit wurde mit Wasser verdünnt. Die entstandene Fällung ist nunmehr in Alkohol sehr schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt des Semicarbazons 203 bis 204°.<sup>1</sup>

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Sowohl in der Kälte wie in der Hitze bildete sich ein Gemenge des Semicarbazons und Hydrazons.

## 6. Cuminol.

Die Umsetzung erfolgte bei fünfstündigem Kochen des Semicarbazons mit 4 Molekülen Phenylhydrazin in Eisessig, gegen welchen jedoch das Semicarbazon nicht völlig resistent ist. Bei mehrstündigem Kochen des Semicarbazons mit Eisessig scheidet sich wohl die Hauptmasse des Semicarbazons wieder unverändert aus, aber die Mutterlauge zeigt deutlich den Geruch des Cuminols. Schmelzpunkt des Hydrazons 129°.<sup>2</sup>

Umkehrung. Das Hydrazon wurde in heißem Alkohol gelöst und die Lösung der molekularen Menge von salzsaurem Semicarbazid in sehr wenig Wasser hinzugefügt. Nach 2 Stunden schieden sich seidenglänzende Krystalle des Semicarbazons aus, die bei 207° schmelzen, entgegen 202°<sup>3</sup> der Literaturangabe. In der Hitze verläuft der Vorgang in gleicher Weise.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Aus der verdünnten alkoholischen Lösung schieden sich nach einiger Zeit geringe Mengen Hydrazon aus. Die Hauptmasse der

---

<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie (2), 68, 247, Wahlbaum.

<sup>2</sup> Annalen, 248, 101 (1888), Rudolph.

<sup>3</sup> Journal für prakt. Chemie (2), 66, 55, Wahlbaum und Huthig.

Reaktion verblieb in Lösung, aus der sie mit Wasser gefällt wurde. Der Schmelzpunkt der Fällung weist auf das Semicarbazon, das sich demnach vornehmlich gebildet hat.

### 7. Piperonal.

Erst bei zehnstündigem Kochen der alkoholischen Lösung von 1 Molekül Semicarbazon und 6 Molekülen Phenylhydrazin trat die Umsetzung ein. Es resultiert das bei 102 bis 103° schmelzende Hydrazon.<sup>1</sup>

Umkehrung. Berechnete Mengen der Komponenten in der üblichen Weise aufeinander einwirkend, scheiden bald schöne Krystalle des Semicarbazons aus. Schmelzpunkt 230 bis 233°.<sup>2</sup>

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Aus der Lösung schieden sich bald reichliche Mengen von Krystallen aus. Dieselbe Verbindung lieferte auch die Mutterlauge nach dem Fällen mit Wasser und zeigt den Schmelzpunkt des Semicarbazons. Hier hat sich demnach bloß diese Verbindung gebildet.

### 8. Furfurol.

Das Semicarbazon entsteht leicht in wässriger Lösung und bildet bräunlichgelbe Nadeln, die in Alkohol leicht, schwerer in Äther löslich sind. Schmelzpunkt 202 bis 203°.

Die Analyse dieser noch nicht bekannten Verbindung ergab:

0.1247 g Substanz lieferten 30.1 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 740$  mm,  $t = 14^\circ$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_2N_3$
N .....	27.59	27.45

In Alkohol erfolgt keine Umsetzung. Nach vierstündigem Kochen entstand beim Zusatz von Wasser auch nach längerem Stehen keine Fällung. In Eisessig tritt Hydrazonbildung ein,

<sup>1</sup> Annalen, 243, 103 (1888), Rudolph.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 345 (1905), Ott.

doch geht ihr, wie der Versuch ergibt, eine Spaltung des Semicarbazons voraus.

Umkehrung. Salzsaurer Semicarbazid wirkt auf das Hydrazon dieses Aldehyds nicht ein. Daß jedoch die Bildung des Semicarbazons in alkoholischer Lösung möglich sei, wurde dadurch bewiesen, daß der Aldehyd in viel Alkohol gelöst und 1 Molekül salzsaures Semicarbazid — ohne Kaliumacetat — in einigen Tropfen Wasser gelöst zugesetzt wurde. Die Bildung des Semicarbazons ging glatt von statten.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Molekulare Mengen in der wiederholt angegebenen Weise aufeinander wirkend, lieferten das Hydrazon. Schmelzpunkt 97 bis 98°.¹

### 9. *o*-Nitrobenzaldehyd.

Das Semicarbazon fällt sogleich beim Vereinigen der Aldehydlösung mit der wässerigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat als gelbes, in Alkohol kaum lösliches Krystallpulver aus, das bei 242° (statt bei 256°²) unter Zersetzung schmilzt. Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung trat selbst bei zehnstündigem Kochen die Umsetzung nicht ein. Dagegen führte die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel, gegen welches das Semicarbazid resistent ist, zur Bildung des Hydrazons. Es war durch die hyazinthrote Farbe und den Schmelzpunkt 150 bis 153°³ leicht zu erkennen.

Ich habe auch versucht, auf das Semicarbazon Phenylhydrazin für sich ohne jedes Lösungsmittel einwirken zu lassen. Nach kurzem Kochen, während welchem starke Gasentwicklung zu beobachten ist, wird die Flüssigkeit klar und hell und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, der nicht das erwartete Hydrazon, sondern eine erst bei 222° schmelzende Verbindung vorstellt.

---

¹ Berl. Ber., 17, 574 (1884), E. Fischer.

² Annalen, 283, 25 (1894), Thiele und Stange.

³ Annalen, 232, 232 (1885), Pickel.



Die Analyse dieser Verbindung ergab:

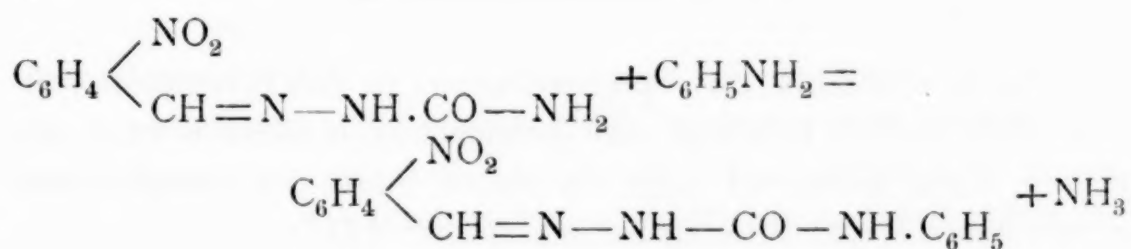
- I. 0.1485 g Substanz lieferten 27.4 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  $t = 24^\circ$ ,  
 $b = 740$  mm.  
 II. 0.1503 g Substanz lieferten 26.0 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  $t = 17^\circ$ ,  
 $b = 752$  mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{13}N_3$
N.....	20.37	19.9	19.9

Das Phenylhydrazin hat auf die Nitrogruppe des Aldehyds reduzierend eingewirkt und zur Bildung von *o*-Amidobenzolphenylhydrazon geführt, das von Eliasberg und Friedländer<sup>1</sup> direkt erhalten wurde. Dieselbe Verbindung in vorzüglicher Ausbeute erhielt ich auch bei kurzem Sieden des Aldehyds in Phenylhydrazin. Hier konnte ich beide Phasen der Einwirkung genau unterscheiden. Nach kurzem Erhitzen bilden sich die roten Krystalle des Hydrazons vom Schmelzpunkt 150 bis 153° und bei fortgesetztem Kochen wird die Reaktionsmasse hell und ergibt das bei 222° schmelzende *o*-Amidobenzolphenylhydrazon.

Anfangs war ich der Meinung, daß sich aus dem Phenylhydrazin durch teilweise Oxydation Anilin gebildet und daß dieses auf das Semicarbazon unter Bildung eines Phenylsemicarbazons eingewirkt haben könnte. Letztere Reaktion drückt sich durch die Gleichung



aus und ist von Borsche<sup>2</sup> an einer Reihe von Semicarbazonen ausgeführt worden. Da auch die Analysenresultate für diese

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 1752 (1892).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 34, 4297 (1901) und 37, 3177 (1904).

Annahme sprachen, habe ich die vermutete Verbindung direkt hergestellt und zu diesem Behufe *o*-Nitrobenzalsemicarbazon einige Minuten mit Anilin gekocht. Ich erhielt nun einen von dem früher beschriebenen durchaus verschiedenen Körper, gelbe, bei  $195^{\circ}$  schmelzende Krystalle, die zweifellos das *o*-Nitrobenzalphenylsemicarbazon vorstellen.

Die Analyse bestätigte diese Annahme; sie ergab:

0.1556 g Substanz lieferte  $27.4 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff,  $t = 16^{\circ}$ ,  $b = 744 \text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$
N .....	20.09	19.72

Umkehrung. 1 Molekül Hydrazon in verdünnter alkoholischer Lösung mit 4 Molekülen salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat zusammengebracht, gaben sowohl nach vierstündigem Sieden als auch bei längerem Stehen in der Kälte unverändertes Hydrazon.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Bald nach der Vereinigung der Substanzen in verdünnter alkoholischer Lösung tritt bereits in der Kälte reichliche Krystallausscheidung von gebildetem Hydrazon ein und auch die Mutterlauge führte nach der Aufarbeitung zu derselben Verbindung.

#### 10. *m*-Nitrobenzaldehyd.

Die Umsetzung des Semicarbazons in das Hydrazon vollzog sich bloß in Eisessig, das Semicarbazon allein wird durch diesen nicht verändert. Das Hydrazon bildet die charakteristischen roten Krystalle vom Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ .

Umkehrung. In der Kälte tritt die Reaktion auch hier nicht ein. Läßt man jedoch auf das Hydrazon in der Hitze 2 Moleküle salzsaures Semicarbazid und die entsprechende Menge Kaliumacetat einwirken, so findet nach dreistündigem Kochen die Verdrängung statt. Nach dem Versetzen mit Wasser und Umkrystallisieren der entstandenen Fällung aus Alkohol

erhält man das bei  $246^{\circ}$ <sup>1</sup> schmelzende, schwach gelblich gefärbte Semicarbazon.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Aus der verdünnten alkoholischen Lösung schieden sich in der Kälte nach einigem Stehen gelbrote Krystalle aus. Sie wurden mit Alkohol gekocht, worin sie sich zum Teil lösen. Der unlösliche Teil ist gelb und schmilzt bei  $247^{\circ}$ , es ist das Semicarbazon, während sich der lösliche Teil beim Verdunsten des Alkohols in gelbroten Krystallen ausscheidet und das Hydrazon darstellt.

### 11. *p*-Nitrobenzaldehyd.

Das Semicarbazon verhielt sich den vorerwähnten Isomeren durchaus gleich. Es ging bei der Behandlung mit Phenylhydrazin glatt in das Hydrazon vom Schmelzpunkt  $155^{\circ}$ <sup>2</sup> über.

Umkehrung. Unter gleichen Umständen wie bei der *o*-Verbindung bleibt das Hydrazon in der Kälte und auch bei mehrstündigem Erhitzen von Semicarbazid unangegriffen.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Es bildet sich bloß das Hydrazon und scheidet sich zum Teil schon nach einigem Stehen aus der Lösung aus.

### 12. Zimmtaldehyd.

In Alkohol tritt die Umsetzung nicht ein, hingegen erfolgt sie bereits bei Anwendung eines Moleküles Phenylhydrazin in Eisessig. Nach kurzem Aufkochen bildet sich das Hydrazon. Schmelzpunkt  $168^{\circ}$ .<sup>3</sup>

Umkehrung. Äquimolekulare Mengen von Zimmtaldehyd-phenylhydrazon in Alkohol gelöst und salzsaures Semicarbazid, in möglichst wenig Wasser gelöst, zusammengebracht, scheiden zunächst unverändertes Hydrazon aus. Es wurde durch Erwärmen Lösung bewirkt. Nach weiterem Zusatz von

---

<sup>1</sup> Annalen, 283, 25, Thiele und Stange.

<sup>2</sup> Annalen, 232, 232 (1885), Rudolph.

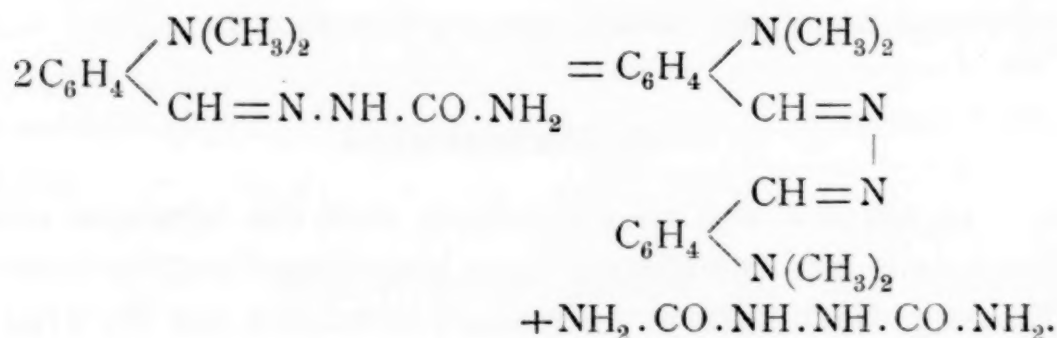
<sup>3</sup> Berl. Ber., 17, 575 (1884), E. Fischer.

Alkohol wurde die klare Lösung sich selbst überlassen und nach einem Tage mit Wasser gefällt. Nach entsprechender Reinigung schmolz die Verbindung bei  $214^{\circ}$ , dem Schmelzpunkt des Semicarbazons. Literaturangabe  $215$  bis  $216^{\circ}$ .<sup>1</sup>

### 13. Dimethylaminobenzaldehyd.

Darstellung des Semicarbazons. Zur wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid wurde die berechnete Menge des Aldehyds, in Alkohol gelöst, zugesetzt. Es scheiden sich hellrote Blättchen aus der tiefroten Flüssigkeit ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin sich die Verbindung schwer löst, erhält man weiße Nadeln, die sich wohl bei  $221$  bis  $222^{\circ}$  zersetzen, bei  $250^{\circ}$  aber erst schmelzen. Offenbar findet beim Erhitzen vorerst die Bildung des Azins statt, wie dies W. Borsche<sup>2</sup> und auch schon Kipping<sup>3</sup> bei anderen Semicarbazonen beobachtet haben. In der Tat schmilzt das hier in Betracht kommende Azin bei  $250$  bis  $253^{\circ}$ .<sup>4</sup>

Der Verlauf der Zersetzung wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Neben dem Azin entsteht Hydrazodicarbonamid, respektive dessen Zersetzungsprodukte.

Die Analyse des bis jetzt unbekannten Semicarbazons ergab:

<sup>1</sup> Journ. of the chem. Soc., 77, 230, Young und Witham.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 34, 4297 (1901).

<sup>3</sup> Chem. Zentralbl. 1900, I., 762.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 39, 808 (1906).



0.1937 g Substanz lieferte 45.5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  $t = 13^\circ$ ,  $b = 738$  mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}ON_4$
N .....	26.87	27.18

Behufs Umsetzung in das Hydrazon wurde das Semicarbazon in alkoholischer Lösung mit 3 Molekülen Phenylhydrazin versetzt und 3 Stunden gekocht. Es resultiert das bei  $148^\circ$ <sup>1</sup> schmelzende Hydrazon.

Umkehrung. Diese vollzog sich nur dann vollständig, wenn der etwa dreifache Überschuß von salzsaurem Semicarbazid zur Einwirkung gelangte. Das Semicarbazon scheidet sich als weiße, krystallinische Masse, doch nur zum Teil aus; die Hauptmasse fällt erst nach dem Zusatz von Soda.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Ein Teil des Gemenges wurde in der Kälte sich selbst überlassen. Er erstarrt alsbald und die abgesaugten Krystalle erweisen sich als das Hydrazon. Den gleichen Körper liefert in geringen Mengen auch die Mutterlauge nach dem Füllen mit Wasser.

Der andere Teil wurde 3 Stunden gekocht und hierauf sogleich mit Wasser gefällt. Auch hier entstand bloß das Hydrazon.

#### 14. Resorcylaldehyd.

Das bis jetzt unbekannte Semicarbazon dieses Aldehyds bildet sich leicht, wenn man zur wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid die berechnete Menge des Aldehyds, in Alkohol gelöst, hinzufügt und das Gemenge schüttelt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich hellgelbe Krystalle des Semicarbazons aus. Die Verbindung ist in sehr geringen Mengen in Alkohol und auch in siedendem Wasser löslich, leichter in Essigsäure, aus deren Lösung (50%) sie umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden. Bei  $210^\circ$  wird die Substanz rot und bei  $260^\circ$  bereits ganz dunkel, ohne

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 3195 (1887), Knoefler und Boessneck.

sich jedoch verflüssigt zu haben. Auch hier dürfte die Umwandlung in das bei  $310^{\circ}$  noch nicht schmelzende Azin<sup>1</sup> vor sich gehen.

Ich habe trotz aller Bemühungen, die sich sowohl auf die Reinigung der Substanz wie auf verschiedentliche Modifikationen in der Analyse bezogen, keine gut stimmenden Analysenresultate erzielen können, trotzdem die Darstellung dieser Verbindung, sowie auch ihre Bildung aus dem Hydrazon kaum ihre Identität bezweifeln lassen. Ich bin zu der Annahme genötigt, daß beim Umkrystallisieren dieser Verbindung eine, wenn auch nur geringe Azinbildung vor sich geht, denn das Azin verlangt  $10.3$ , das Semicarbazon  $21.5\%$  N. Es folgen einige der ausgeführten Analysen.

- I.  $0.2204\text{ g}$  Substanz lieferten  $37.3\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 17^{\circ}$ ,  
 $b = 750\text{ mm}$ .
- II.  $0.1702\text{ g}$  Substanz lieferten  $31.1\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 14^{\circ}$ ,  
 $b = 751\text{ mm}$ .
- III.  $0.1767\text{ g}$  Substanz lieferten  $31.9\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 20^{\circ}$ ,  
 $b = 736\text{ mm}$ .
- IV.  $0.1141\text{ g}$  Substanz lieferten  $20.9\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 20^{\circ}$ ,  
 $b = 735\text{ mm}$ .
- V.  $0.1978\text{ g}$  Substanz lieferten  $36.6\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 20^{\circ}$ ,  
 $b = 727\text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$
	I	II	III	IV	V	
N .....	19.4	21.2	20.1	20.3	20.3	21.53

Ins Hydrazon ließ sich das Semicarbazon beim Kochen mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung umsetzen. Nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden trat Lösung und damit Bildung des Hydrazons, Schmelzpunkt  $159^{\circ}$ ,<sup>2</sup> ein. In Eisessig geht die Umsetzung bereits nach kurzem Aufkochen vor sich.

Umkehrung. Ein Teil der Lösung wurde in der Kälte sich selbst überlassen und ergab nach der Fällung mit Wasser ein bei  $215^{\circ}$  schmelzendes Produkt, offenbar ein Gemenge von Hydrazon und Semicarbazon. Der zweite Teil wurde gekocht

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 35 (1909), Knöpfer.

<sup>2</sup> Annalen, 248, 105 (1888), Rudolph.

und lieferte ein um einige Grade höher schmelzendes Produkt, als es das Hydrazon verlangt. Auch hier ist demnach ein Gemenge der beiden möglichen Verbindungen, vorherrschend jedoch Hydrazon, entstanden.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Beim Stehen der Lösung scheiden sich die in Alkohol sehr schwer löslichen, hochschmelzenden Krystalle des Semicarbazons aus. Das Filtrat ergab nach dem Fällern mit Wasser das bei  $159^{\circ}$  schmelzende Hydrazon. Es haben sich demnach beide Verbindungen gebildet.

### 15. Protocatechualdehyd.

Betreffs der Darstellung und der Eigenschaften des bis jetzt ebenfalls unbekannten Semicarbazons gilt das gleiche wie für die vorangehende Verbindung. Auch sie zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich von  $230^{\circ}$  an unter Dunkelfärbung zu zersetzen. Der Reinigung und Analyse setzt sie die gleichen Schwierigkeiten wie ihr Isomeres entgegen.

Die Analysen ergaben:

- I.  $0.1883\text{ g}$  Substanz lieferten  $35.6\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 23^{\circ}$ ,  
 $b = 732\text{ mm}$ .  
 II.  $0.1810\text{ g}$  Substanz lieferten  $32.8\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 16^{\circ}$ .  
 $b = 740\text{ mm}$ .  
 III.  $0.2041\text{ g}$  Substanz lieferten  $38.0\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 20^{\circ}$ ,  
 $b = 734\text{ mm}$ .  
 IV.  $0.1479\text{ g}$  Substanz lieferten  $28.5\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 22^{\circ}$ ,  
 $b = 735\text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$
N .....	20.7	20.6	20.6	21.28	21.53

Die Überführung in Hydrazon, Schmelzpunkt  $176^{\circ}$ ,<sup>1</sup> vollzieht sich genau unter denselben Bedingungen wie beim vorigen Semicarbazon. Die Umsetzung erfolgt erst bei der Einwirkung von 4 Molekülen Phenylhydrazin.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 17, 245 (1886), Wegscheider.

Umkehrung. Die anfangs klare Lösung vom Hydrazon und salzsaurem Semicarbazid (4 Moleküle) in verdünntem Alkohol scheidet nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Semicarbazon aus.

Aldehyd + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Beim Stehen schied sich keine Fällung aus und auch beim Verdünnen mit Wasser entsteht nur eine schwache, harzige, in Alkohol leicht lösliche Ausscheidung, aus der sich keine bestimmte Verbindung isolieren ließ.

### 16. Acetophenon.

Das Semicarbazon wurde von W. Borsche<sup>1</sup> erhalten und der Schmelzpunkt mit 198 bis 199° angegeben. Ich erhielt die Verbindung durch Zusatz der alkoholischen Lösung des Ketons zur wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und sie schmolz bei 203°.

Ins Hydrazon konnte ich das Semicarbazon nicht umsetzen; in Alkohol blieb die Reaktion aus und Eisessig wirkt zersetzend.

Umkehrung. Bei Einhaltung des wiederholt angegebenen Verfahrens setzt sich das Hydrazon unter der Einwirkung von 3 bis 4 Molekülen Semicarbazid in der Kälte in das Semicarbazon um.

Keton + Phenylhydrazin + Semicarbazid. In der Kälte schied die verdünnte alkoholische Lösung keine Fällung aus. Ein Teil der Lösung wurde mit Wasser verdünnt und lieferte nach entsprechender Aufarbeitung das Semicarbazon. Der andere Teil wurde zwei Stunden gekocht und gab beim Versetzen mit Wasser eine nur geringe Ausscheidung, die nicht weiter untersucht wurde.

### 17. *p*-Amidoacetophenon.

Das Semicarbazon wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Ketons zu einer verdünnten Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat hinzufügt und längere Zeit stehen läßt. Eine geringe Menge chlorhaltiger

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 34, 4301 (1901).



Krystalle scheidet sich aus, es ist das salzsaure Salz des Semicarbazons. Aus diesem sowie aus der Mutterlauge wird das Semicarbazon durch Kochen mit Soda in Freiheit gesetzt. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es sich in der Hitze löst, gelbliche, bei  $250^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

Die Analyse der bisher nicht bekannten Verbindung ergab:

0.1220 g Substanz lieferten  $31.4 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 20^{\circ}$ ,  $b = 748 \text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_4$
N .....	29.13	29.16

Umsetzung ins Hydrazon. Das Hydrazon dieses Ketons wurde bisher im freien Zustande nicht erhalten, sondern ist nur als salzsaures Salz<sup>1</sup> bekannt.

In meiner vorigen Arbeit habe ich bereits angeführt, daß man durch Kochen des salzsauren Hydrazons mit Sodalösung das Hydrazon in Gestalt eines flockigen Niederschlages wohl erhält, daß es jedoch nicht gelingt, diese Verbindung durch Umkrystallisieren zu reinigen, da hierbei stets Verharzung eintritt. Auch die direkte Behandlung des Ketons mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung führte nicht zum gewünschten Ziele.

Von sehr günstigem Erfolg war hingegen folgendes Verfahren begleitet. 1 g Keton wurde in etwa  $30 \text{ cm}^3$  50prozentiger Essigsäure gelöst und mit 2 g frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt. Die hellgelbe Mischung wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 2 Stunden schied sich das Hydrazon in schönen, großen Krystallen von fast weißer Farbe ab. Sie sind bereits rein. Aus verdünntem Alkohol lassen sie sich nunmehr umkrystallisieren, wobei aber ein beträchtlicher Teil verloren geht, ohne daß die Reinheit der Substanz erhöht würde. Es resultieren 0.5 g Hydrazon; harte, schwach gelbliche Krystalle, die bei  $110$  bis  $114^{\circ}$  schmelzen.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 512 (1887), Münchmeyer.

## Die Analyse ergab:

- I. 0.1838 g Substanz lieferten 30.3 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  $t = 18^\circ$ ,  
 $b = 745$  mm.  
 II. 0.1963 g Substanz lieferten 33.2 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  $t = 24^\circ$ ,  
 $b = 744$  mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{12}N_3$
N .....	18.71	18.78	18.66

In alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt, scheidet sich das salzsaure Salz des Hydrazons aus. Es ist nunmehr rein weiß und zersetzt sich erst bei  $215^\circ$ , während die gleiche Verbindung von Münchmeyer als ein rotes bei  $207^\circ$  schmelzendes Salz beschrieben wird.

Das Semicarbazon dieses Ketons ließ sich in alkoholischer Lösung weder mit freiem noch mit salzsaurem Phenylhydrazin in das Hydrazon, respektive dessen Salz umsetzen, es blieb selbst bei andauernder Einwirkung in der Hitze unverändert. Ehe die Umsetzung in Essigsäure vorgenommen wurde, mußte das Verhalten des Semicarbazons zu dieser Säure untersucht werden. Beim Kochen mit Eisessig erhält man eine klare Lösung, die nach dem Zusatz von Wasser und auch beim Kochen mit Soda keine Trübung zeigt. Erst nach 24 Stunden scheidet sich das Semicarbazon wieder aus. Es hat vermutlich erst eine Spaltung und hierauf die Rückbildung des Semicarbazons stattgefunden. In 50prozentiger Essigsäure hingegen kann das Semicarbazon ohne Zersetzung gelöst werden, es fällt daraus durch Kaliumhydroxyd sofort wieder unverändert aus. In einer solchen Lösung wurde Phenylhydrazin auf das Semicarbazon in der Kälte einwirken gelassen. Nach einem Tage wurde mit Kaliumhydroxyd gefällt. Es entstand die rötlich gefärbte Verbindung des Hydrazons, die behufs Agnoszierung in das salzsaure Salz überführt wurde. In der Tat erhält man das charakteristische, in Wasser schwer lösliche Salz, das bei  $209^\circ$  unter Zersetzung schmilzt.

Umkehrung. Diese Reaktion verlief sowohl in alkoholischer wie auch in essigsaurer Lösung negativ.

18.  $\omega$ -Bromacetophenon.

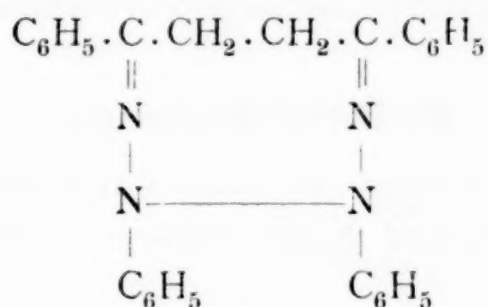
Mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat reagiert das Keton in normaler Weise. Das entstandene Semicarbazon stellt weiße, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar, die bei  $146^\circ$  schmelzen. Die Analyse dieser bisher unbekannten Verbindung ergab:

- I. 0.1825 g Substanz lieferten  $27.0 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 16^\circ$ ,  
 $b = 747 \text{ mm}$ .  
 II. 0.1542 g Substanz lieferten  $23.4 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 20^\circ$ ,  
 $b = 739 \text{ mm}$ .  
 III. 0.1810 g Substanz gaben 0.1340 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Br}$
N .....	16.95	16.96	—	16.47
Br .....	—	—	31.39	30.98

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf  $\omega$ -Bromacetophenon liegen Untersuchungen von O. Heß<sup>1</sup> und J. Culmann<sup>2</sup> vor. Es bildet sich demzufolge nicht das Hydrazon sondern unter Austritt von Bromwasserstoff eine Verbindung, welcher nach Culmann die Formel



zukommt und die er als Tetraphenyltetracarbazon bezeichnet. Sie ist gelb und schmilzt bei  $137^\circ$ .

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das oben beschriebene Semicarbazon erhielt ich weder das Hydrazon noch den von den vorgenannten Autoren

<sup>1</sup> Annalen, 232, 234 (1885).

<sup>2</sup> Annalen, 258, 235 (1890).

beschriebenen Körper, an dessen statt bildete sich vielmehr eine harzige, nicht weiter zu reinigende Masse.

### 19. $\omega$ -Chloracetophenon.

Das Verhalten dieses Ketons war dem des vorigen völlig analog.

Das Semicarbazon stellt schöne weiße, in Alkohol schwer lösliche Krystalle dar, die bei  $156^\circ$  schmelzen.

Die bis jetzt unbekannte Verbindung ergab bei der Analyse:

I.  $0.1418\text{ g}$  Substanz lieferten  $24.9\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.  $t = 14^\circ$ ,  $b = 736\text{ mm}$ .

II.  $0.2606\text{ g}$  Substanz lieferten  $0.1743\text{ g}$  AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3\text{Cl}$
	I.	II.	
N .....	19.96	—	19.85
Cl .....	—	16.55	16.78

Phenylhydrazin reagiert mit dem Keton in gleicher Weise wie mit der entsprechenden Bromverbindung, es entstand auch hier die bei  $137^\circ$  schmelzende, halogenfreie gelbe Verbindung.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Semicarbazon führte ebenfalls zu keiner faßbaren Verbindung.

### 20. Benzylidenaceton.

Das Semicarbazon ist von Rupe und Schlochoff<sup>1</sup> dargestellt worden und bildet weiße, bei  $185^\circ$  schmelzende Blättchen.

In alkoholischer Lösung tritt erst bei Einwirkung von 3 bis 4 Molekülen Phenylhydrazin in der Hitze nach 2 Stunden Hydrazonbildung ein. Das Hydrazon schmilzt bei  $155^\circ$  gegen  $157^\circ$ , die E. Fischer beobachtete, und zeigt mit Salzsäure die charakteristische Gelbfärbung.

Umkehrung. Die verdünnte alkoholische Lösung des Hydrazons mit 4 Molekülen salzsaurem Semicarbazid versetzt,

<sup>1</sup> Berl. Ber., 17, 576 (1884), E. Fischer.



scheidet nach 12 Stunden beim Fälln mit Wasser weiße Krystalle aus, die mit dem Semicarbazon identisch sind.

Keton + Phenylhydrazin + Semicarbazid. Bald ist in der verdünnten alkoholischen Lösung eine reichliche Krystallbildung wahrzunehmen. Dieselbe Verbindung ist auch in der Mutterlauge gelöst und fällt nach dem Zusatz von Wasser. Sie besitzt den Schmelzpunkt des Hydrazons und zeigt auch die für das Hydrazon charakteristische Gelbfärbung beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure.

Beigefügte Tabelle gibt eine Übersicht der erhaltenen Resultate, wobei die Pfeile über den Rubriken den Sinn der darüberstehenden Umsetzung, die Zeichen plus und minus den Erfolg derselben ausdrücken sollen. Auch ist das jeweilig verwendete Lösungsmittel angeführt, weil dies für die Beurteilung der Reaktion nicht unwesentlich ist. Die halogenisierten Acetophenone sind mit Rücksicht auf ihr abnormales Verhalten zu Phenylhydrazin in diese Zusammenstellung nicht aufgenommen.

Nr.	Aldehyd, Keton	Semicarbazon $\rightleftharpoons$ Hydrazon	
		$\longrightarrow$	$\longleftarrow$
1	Benzaldehyd .....	+ (Alkohol)	+ (verd. Alkohol)
2	Salicylaldehyd .....	+ »	+ » »
3	<i>p</i> -Oxybenzaldehyd .....	+ (20% Essigsäure)	+ » »
4	Vanillin .....	+ (Eisessig)	+ » »
5	Anisaldehyd .....	+ »	+ » »
6	Cuminol .....	+ »	+ » »
7	Piperonal .....	+ (Alkohol)	+ » »
8	Furfurol .....	— »	— » »
9	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd .....	+ (Eisessig)	— » »
10	<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd .....	+ »	+ » »
11	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd .....	+ »	— » »
12	Zimmtaldehyd .....	+ »	+ » »
13	Dimethylamidobenzaldehyd	+ (Alkohol)	+ » »

Nr.	Aldehyd, Keton	Semicarbazon $\rightleftharpoons$ Hydrazon	
		$\longrightarrow$	$\longleftarrow$
14	Resorcyaldehyd . . . . .	+ (Alkohol)	+ (verd. Alkohol)
15	Protocatechualdehyd . . . . .	+ »	+ » »
16	Acetophenon . . . . .	— »	+ » »
17	<i>p</i> -Amidoacetophenon . . . . .	+ (20% Essigsäure)	— » »
18	Benzylidenaceton . . . . .	+ (Alkohol)	+ » »

# Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle

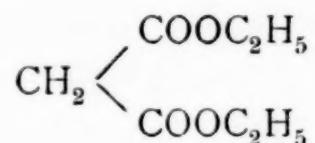
von

Dr. **Telemachos Komnenos**,  
*Privatdozent der Chemie.*

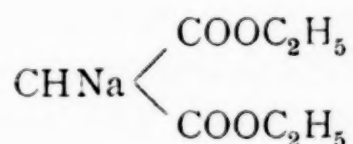
Aus dem Dambergi'schen pharm.-chemischen Laboratorium der Universität  
zu Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1910.)

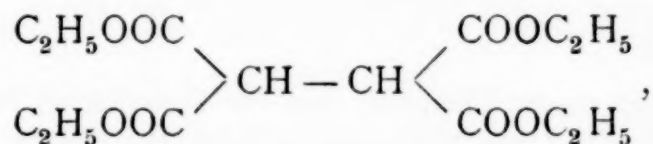
Bei der Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat  
 $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  auf ein Molekül Malonsäureäthylester



entsteht wie bekannt Natriummalonsäureäthylester



und bei nachheriger Einwirkung von einem Atom Jod bildet  
sich nach den Angaben Bischoff's<sup>1</sup> Acetylentetracarbonsäure-  
äthylester



eine Verbindung, welche in langen Nadeln krystallisiert und  
bei 77° schmilzt.

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 17, 2781.

Da ich nun von diesem Ester für meine Kondensationsversuche<sup>1</sup> brauchte, stellte ich ihn folgendermaßen dar.

Auf 160 g Malonsäureäthylester ließ ich die Lösung von 23 g Natrium in zirka 250 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohol einwirken und zu dem Gemisch setzte ich die Lösung von 127 g Jod in Äther zu. Das so erhaltene Gemisch erwärmte ich auf dem Wasserbade bis zum Verjagen des Äthers und zu dem Rückstande setzte ich zirka 750 cm<sup>3</sup> Wasser. Nach dem Erkalten bildeten sich haufenweise nadelförmige Krystalle, welche filtriert und getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, genau bei 77° schmolzen, bestanden also aus ganz reinem Acetylentetracarbonsäureäthylester und die Ausbeute war eine sehr befriedigende.

Bei einer dieser Darstellungsarbeiten dachte ich statt Natriumäthylat das Natriummethylat zu gebrauchen, da ja das Alkoholat nur den Zweck hat, das eine Wasserstoffatom der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Malonsäureesters durch Natrium zu ersetzen und folglich wäre es gleich, ob NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder NaOCH<sub>3</sub> gebraucht wird. Ich löste also 23 g Natrium in zirka 250 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, zu der Lösung setzte ich 160 g Malonsäureäthylester und zu dem Gemische<sup>2</sup> die Lösung von 127 g Jod in Äther. Beim Gießen der ätherischen Jodlösung in das Gemisch habe ich eine Wärmeentwicklung wahrgenommen, welche beim Gebrauch des Natriumäthylats nicht bemerkbar ist.

Das Reaktionsgemisch wurde nun weiter so behandelt wie beim Gebrauch von Natriumäthylat oben beschrieben wurde. Nach dem Verjagen des Äthers und dem reichlichen Wasserzusatz schied sich eine krystallinische Masse aus, welche filtriert und nach dem Auswaschen mit viel Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt auf diese Weise zirka 58 g eines krystallinischen Körpers, welcher aber

---

<sup>1</sup> Über einen neuen Übergang von der Fettreihe in die aromatische. Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, 1910, p. 51.

<sup>2</sup> Sehr auffallend fand ich, daß beim Mischen der Natriummethylatlösung mit dem Ester kein weißer Niederschlag der Natriumverbindung sich bildete, sondern nur eine schwache Trübung entstand und diese erst nach Verlauf von einiger Zeit. Beim Versetzen des Gemisches mit Äther bildete sich ein ziemlich reicher Niederschlag der Natriumverbindung.



keine nadelförmige Struktur besaß, vielmehr bestand er aus warzenförmig ausgebildeten, glänzenden Kryställchen und ich war sehr erstaunt, als ich den Schmelzpunkt dieser Krystalle zu 105 bis 110° konstatierte, denn dies war ein Beweis, daß ich einen anderen Körper vor mir hatte und nicht den Acetylen-tetracarbonsäureäthylester, welcher, wie bekannt, bei 77° schmilzt und nadelförmig, ja sogar in zentimeterlangen Nadeln krystallisiert.

Um diesen Körper möglichst rein zu erhalten, krystallisierte ich ihn aus Eisessig, wobei sich große, glänzende, prismatische Krystalle bildeten, welche ich noch zweimal aus Alkohol umkrystallisierte, und erhielt so schneeweiße, glänzende Kryställchen, welche konstant bei 135° schmolzen. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisationen erhielt ich nach Verjagen des Lösungsmittels zirka 25 g eines dicklichen Öles, welches beim Aufbewahren teilweise erstarrt.

Anfangs glaubte ich diese Unregelmäßigkeit auf etwaige Verunreinigungen des Malonsäureesters zurückführen zu müssen, da ich inzwischen eine neue Provision desselben machte. Um dies zu entscheiden, probierte ich denselben auf seinen Siedepunkt und fand, daß er bei 198° fast ganz destillierte, folglich war der Ester rein.

Dann meinte ich, daß man vielleicht auf die Art der Mischung des Natriummethylats und des Malonsäureesters die Bildung dieses Körpers zurückführen konnte und zu diesem Zwecke stellte ich zwei Versuche nebeneinander. In dem einen setzte ich das Natriummethylat zu dem Malonsäureester, in dem anderen umgekehrt den Ester zu dem Natriummethylat, jedoch in beiden Fällen bei der Bearbeitung, wie oben beschrieben, erhielt ich wieder denselben anfangs bei 105 bis 110° und später beim Reinigen durch Umkrystallisieren bei 135° schmelzenden Körper, sowie das ölförmige Produkt und keine Spur von Nadeln konnte ich wahrnehmen.

Nach diesem Versuche blieb mir noch ein Zweifel, ob der gebrauchte Malonsäureester, obschon er wie oben erwähnt geprüft wurde und den richtigen Siedepunkt besaß, vielleicht der Methylester und nicht der Äthylester ist. Um dies zu entscheiden, stellte ich einen neuen Versuch ganz nach der oben

erwähnten Angabe Bischoff's an, nur statt Natriummethylat brauchte ich dieses Mal Natriumäthylat. Im übrigen befolgte ich dieselbe Arbeitsweise und erhielt dieses Mal den wirklichen Tetracarbonsäureäthylester in schönen, langen Nadeln, welche bei  $77^{\circ}$  schmolzen.

Mithin wurde mir der Beweis geliefert, daß der einzige Grund der bemerkten Unregelmäßigkeit nichts anderes ist als der benützte Methylalkohol und das aus ihm dargestellte Natriummethylat und deshalb beschloß ich, den bei  $135^{\circ}$  schmelzenden Körper näher zu untersuchen sowie das bei seiner Bildung immer entstehende ölförmige Produkt.

#### Untersuchung des bei $135^{\circ}$ schmelzenden Körpers.

Dieser Körper, aus Eisessig und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bildet weiße, kleine, glänzende, warzenförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Form des Magnesiumammoniumphosphats (sargdeckelförmig) zeigen. In Wasser ist er soviel wie unlöslich, sowie in Benzol, Chloroform und Benzin; in Äther ist er etwas mehr löslich, in warmem Alkohol und in warmem Eisessig dagegen ist er leicht löslich und kann aus diesen zwei Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Seine alkoholische Lösung zeigt eine ganz neutrale Reaktion, folglich ist er keine Säure. Mit Bromeisessig bildet er kein Additionsprodukt, folglich besteht in ihm keine Doppelbindung. Er schmilzt, wenn er öfters aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, konstant bei  $135^{\circ}$ , während die zuerst dargestellten Krystalle, da sie wohl auch von dem ölförmigen Produkt enthalten und noch unrein sind, bei  $105$  bis  $110^{\circ}$  schmelzen.

Von den ganz reinen Krystallen wurde zunächst die Elementaranalyse ausgeführt.

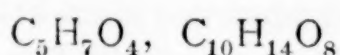
a)  $0.3441\text{ g}$  gaben  $0.5785\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1663\text{ g}$  Wasser.

b)  $0.3085\text{ g}$  gaben  $0.5207\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.148\text{ g}$  Wasser.

Aus diesen Zahlen rechnet sich die prozentische Zusammensetzung des Körpers wie folgt:

	a	b
C .....	45.85	46.04
H .....	5.36	5.33
O .....	48.79	48.63
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Der analysierte Körper hat die Formel



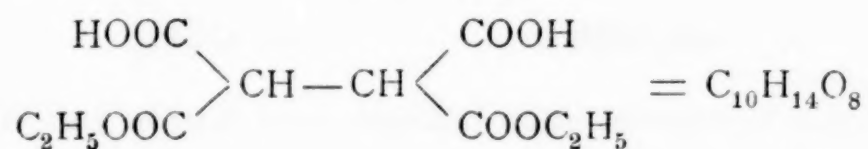
oder ein Vielfaches.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt. Ich benützte dafür den Landsberger'schen Apparat und als Lösungsmittel absoluten Alkohol.

- a) 0.1935 g Substanz, in 10.5 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0.09°.  
 b) 0.2074 g Substanz, in 10.10 g Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0.095°.

Aus diesen Zahlen läßt sich das Molekulargewicht zu a) 239.8, b) 252.9 rechnen. Folglich hat der untersuchte Körper die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ , welche das Molekulargewicht 262 besitzt.

Anfangs glaubte ich, daß der untersuchte Körper die Konstitutionsformel



besitze und daß der Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester zu dem entsprechenden Diäthylester verseift wurde. Obwohl die Art der Entstehung meines Körpers eine solche, wenn auch partielle Verseifung gänzlich ausschließt, hat mich doch dieser Gedanke beeinflußt, und zwar weil der Diäthylester von Guthzeit<sup>1</sup> dargestellt, bei 132 bis 135° schmilzt.

Aber beim Studieren der Eigenschaften des Guthzeit'schen Körpers fand ich, daß er in keinem Falle identisch mit dem meinigen sein kann und daß die Schmelzpunktsübereinstimmung ein reiner Zufall ist. Diese meine Ansicht gründe ich auf folgende Tatsachen:

---

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 214, 72. Den Körper stellte Bischoff beim Versetzen von Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester mit alkoholischem KOH, dann Ansäuern durch HCl und Ausschütteln mit Äther dar. Das sind Bedingungen, welche in meinem Falle gar nicht angewendet wurden.



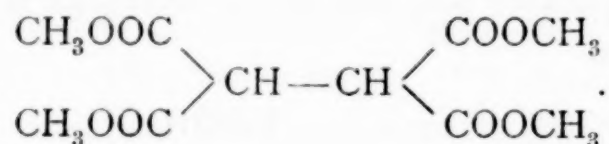
a) Mein Körper besitzt keine saure Reaktion; seine Lösung in verdünntem Alkohol zeigt mit allen Indikatoren eine neutrale Reaktion und mit Kohlensäurealkalien entwickelt er keine Kohlensäure.

b) Der Guthzeit'sche Körper zerfließt an der Luft und beim Erhitzen über seinem Schmelzpunkt gibt er  $\text{CO}_2$  ab, während der meinige luftbeständig ist und, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, fast unverändert sublimiert.

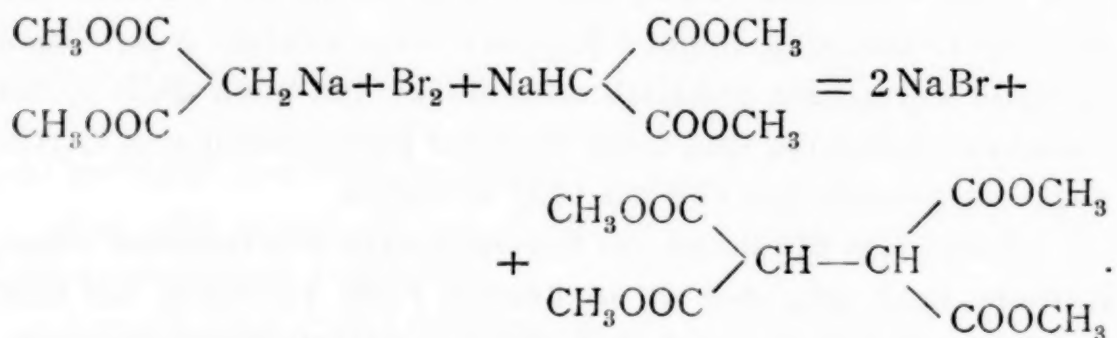
c) Der Guthzeit'sche Körper krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser, während der meinige wasserfrei ist, denn 2 g desselben, 110 bis 115° drei Stunden erhitzt, wurden nicht um ein Zehntelmilligramm leichter.

Aus allen diesen Gründen geht hervor, daß der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$  kein Acetylentetracarbonsäurediäthylester ist.

Dieselbe Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$  aber entspricht ganz dem isomeren Acetylentetracarbonsäuremethylester



Dieser Körper ist auch bekannt und wurde von Walker<sup>1</sup> bei der Einwirkung von Brom auf das Reaktionsprodukt von Natriummethylat auf Malonsäuremethylester dargestellt:



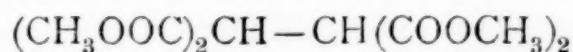
Dieser Körper schmilzt wie der meinige bei 135°,<sup>2</sup> ist unlöslich in Ligroin und ist jedenfalls mit ihm identisch, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

<sup>1</sup> Soc., 67, 770.

<sup>2</sup> Nach Bischoff (Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 2830) schmilzt er bei 136°.



Um die Zahl der Carboxylgruppen zu bestimmen, nahm ich die Bestimmung der Verseifungszahl vor. Zu diesem Zwecke löste ich 1.935 g des bei 135° schmelzenden Körpers in Alkohol, setzte zu der Lösung 50 cm<sup>3</sup> normale alkoholische Kalilauge und erwärmte das Ganze in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche auf dem Wasserbad eine Stunde lang. Dann setzte ich einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und endlich normale Salzsäure bis zur Entfärbung. Es wurden dazu 20.85 cm<sup>3</sup> Salzsäure nötig, mithin zur Verseifung des Esters [50.0—20.85] 29.15 cm<sup>3</sup> normale Kalilauge verbraucht, d. h. [29.16 × 0.056] 1.639 g KOH, folglich ist die Verseifungszahl des untersuchten Esters  $\left( \frac{1.6329}{1.935} \times 1000 \right) = 843.8$ . Der Acetylentetracarbonsäuretetramethylester

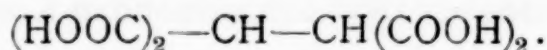


hat das Molekulargewicht 262 und verlangt theoretisch als Verseifungszahl  $\left( \frac{224}{262} \times 1000 \right) 854.9$ , welche mit der von mir gefundenen für den Körper C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> gut stimmt.

Um die Vierbasität der Säure meines Esters zu bestätigen und die Säure selbst zu isolieren, verseifte ich eine größere Portion der Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> mit alkoholischer Kalilauge und das so erhaltene, in Alkohol ziemlich unlösliche Kaliumsalz wurde filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und für die weiteren Untersuchungen beiseite gestellt.

Isolierung der Säure. Ein Teil des Kaliumsalzes löste ich in Wasser, setzte Salzsäure zu und dampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein. Der salzige Rückstand, welcher aus Chlorkalium und der freien organischen Säure bestand, wurde wiederholt mit warmem Äther extrahiert. Die Ätherauszüge hinterließen beim freiwilligen Verdunsten des Äthers eine klebrige Krystallmasse, welche in Wasser löslich war, saure Reaktion besaß und bei 168° schmolz. Sofort nach dem Schmelzen begann eine reichliche Kohlensäureentwicklung.

Alle diese Eigenschaften aber hat die von Buchner und Dessauer<sup>1</sup> dargestellte Acetylentetracarbonsäure



Mithin ist der von mir dargestellte Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  ein Ester der Acetylentetracarbonsäure.

Analyse des Silbersalzes. Einen anderen Teil des wie oben dargestellten Kaliumsalzes löste ich in Wasser und setzte Silbernitratlösung hinzu, wobei sich ein reichlicher Niederschlag bildete, welcher filtriert, gewaschen und bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Davon wurde wiederholt eine Menge gewogen (0.1 bis 0.3 g) und die Silberbestimmung nach der üblichen Weise versucht; ich konnte jedoch das Silber nicht ohne Verlust bestimmen, denn auch bei sehr vorsichtigem Erwärmen war eine Verpuffung des Salzes sicher. Ich löste also einen anderen Teil des Silbersalzes in Salpetersäure und fällte daraus das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber.

Ich erhielt so aus 0.8985 g des organischen Silbersalzes 0.8100 g AgCl, welches 0.6096 g Ag entspricht, und das Silbersalz enthält also 67.84% Ag. Das Silbersalz  $(\text{AgOOC})_2\text{—CH—CH}(\text{COOAg})_2$  enthält 68.1% Ag, was auch beweist, daß die Säure, welche in dem Ester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  enthalten ist, die Konstitution  $(\text{HOOC})_2\text{CH—CH}(\text{COOH})_2$  besitzt.

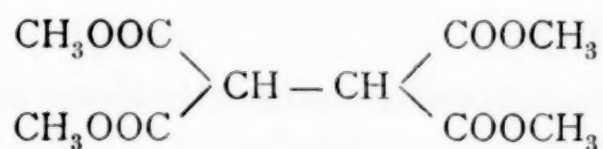
Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß der von mir dargestellte Körper

1. die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  besitzt;
2. er ist keine Säure, sondern ein Ester;
3. er enthält die Säure  $(\text{HOOC})_2\text{CH—CH—}(\text{COOH})_2$  in Form von Tetramethylester;
4. seine Entstehung verdankt er der Anwendung von  $\text{NaOCH}_3$  statt  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  bei der Darstellung des Acetylentetracarbonsäuretetraäthylesters.

Es steht also außer jedem Zweifel, daß dieser Körper die Konstitutionsformel

---

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges. 25, 1154 und 1157. — Schmelzpunkt  $167^\circ$  bis  $169^\circ$  unter Zersetzung.



hat und mit dem von Walker dargestellten identisch ist.

Daran knüpfen sich folgende Fragen:

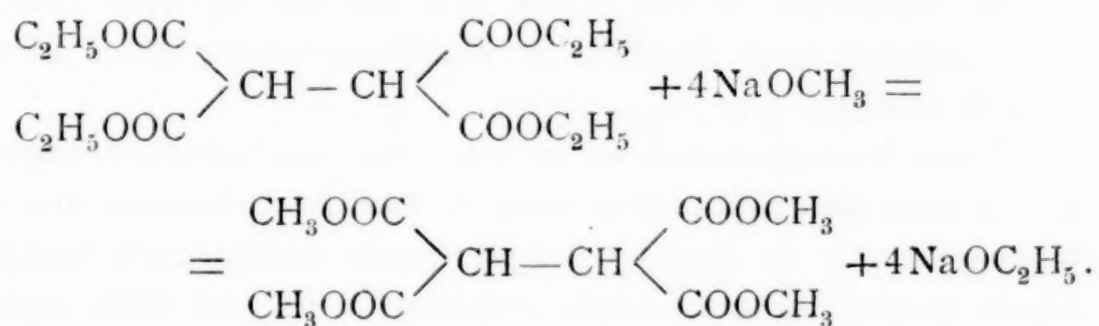
Welches ist der Mechanismus der Reaktion?

Kann man auf analoge Weise die in den Carboxylgruppen der Ester befindlichen Alkyle durch andere in den Alkoholaten enthaltenen ersetzen?

Um auf diese Fragen eine Antwort geben zu können, führte ich noch folgende Versuche aus.

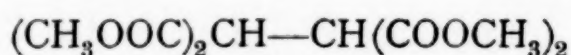
#### Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester und Natriummethylat.

Einige Gramme des bei 77° schmelzenden Tetracarbonsäuretetraäthylesters löste ich in Methylalkohol auf, setzte Natriummethylat hinzu und erwärmte die fast klare Flüssigkeit zirka 10 Minuten auf dem Wasserbade. Nach der Erwärmung bildete sich reichlich ein weißer Niederschlag, welcher in Wasser aufgelöst wurde. Dann setzte ich noch so viel Salzsäure zu, daß die Flüssigkeit eben sauer reagierte, verdünnte noch mit Wasser und ließ das Ganze 20 Stunden ruhen. Es bildeten sich am Boden des Gefäßes weiße Kryställchen, welche filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, bei 135° schmolzen, d. h. der Tetracarbonsäuretetraäthylester hat sich bei dieser Manipulation in Tetramethylester verwandelt. Mithin wurde bewiesen, daß beim Umtausch der Alkyle zwischen Alkoholat und Carbonsäureester das Jod keine Rolle spielt und die Reaktion bei dieser Umwandlung so vor sich geht:

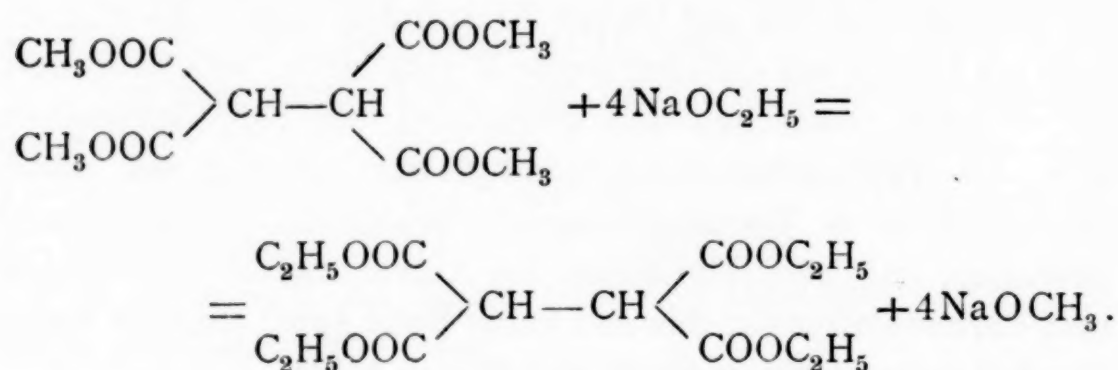


**Acetylentetracarbonsäuretetramethylester und Natrium-  
äthylat.**

Zirka 2 g des von mir dargestellten und bei 135° schmelzenden Tetramethylesters



wurden in absolutem Alkohol gelöst und zu der Lösung Natriumäthylat zugesetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich kein Niederschlag, nach 3 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade setzte sich ein reichlicher weißer Niederschlag, welcher, ohne die Flüssigkeit zu filtrieren, in wenig Wasser aufgelöst wurde. Nun säuerte ich durch verdünnte Salzsäure die Lösung an, setzte noch zirka 50 *cm*<sup>3</sup> Wasser zu und bemerkte nach Verlauf von wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend. Es wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag genau bei 77°. Mithin wurde bewiesen, daß die Reaktion auch umgekehrt verlaufen kann und das Methyl des Carbonsäureesters wurde dieses Mal durch Äthyl ersetzt nach der Gleichung:

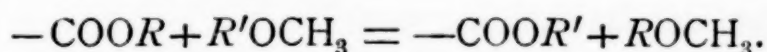


In ähnlicher Weise kann Malonsäureäthylester durch Methylalkohol und Natrium in Malonsäuremethylester übergeführt werden.

Nach Vorstehendem kann man mit Bestimmtheit sagen, daß in dem Malonsäureester und in dem Acetylentetracarbonsäureester die in den Carboxylgruppen befindlichen Alkyle durch andere Alkoholradikale ersetzbar sind, und zwar durch



die Einwirkung desjenigen Natriumalkoholats, dessen Radikal eingeführt werden soll, z. B.



Dabei ist bemerkenswert, daß das Äthyl leichter das Methyl verdrängt als umgekehrt.

### Mechanismus der Reaktion.

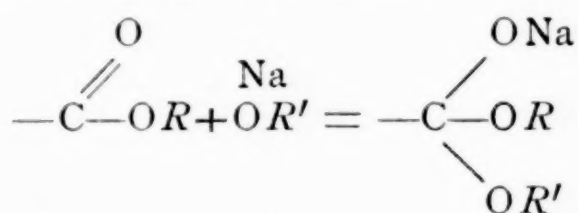
Die Tatsachen sind bis jetzt noch nicht genügend, um den Mechanismus vollständig klar zu legen. Nur das kann man mit Bestimmtheit sagen, daß bei der Bildung von  $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$  der Ersatz der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen des Äthylmalonats durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen vor dem Jodzusatz erfolgt ist. Auch vor dem Jodzusatz hatte das Na ein Wasserstoffatom der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Äthylmalonats ersetzt. Folglich bewirkt das Alkoholat allein den Alkylumtausch, aber in welcher Weise?

1. Man könnte vielleicht annehmen, daß ein einfacher Umtausch stattfindet, wie in den anorganischen Salzen nach dem Massenwirkungsgesetz

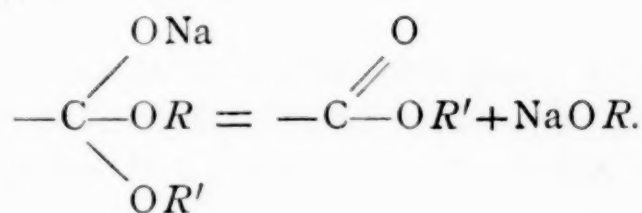


und daß das Na von  $\text{RONa}$  dann das H-Atom der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt.

2. Man könnte sich auch vorstellen, daß sich zuerst das Alkoholat zu dem Carboxylalkyl addiert:

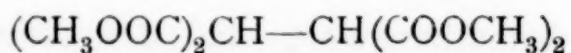


und daß aus diesem Additionsprodukt sich nachher ein Molekül Alkoholat abspaltet:



### Schlußbemerkungen.

Den bei der Darstellung von



gebildeten ölförmigen und nach Verlauf von einigen Tagen teilweise erstarrenden Körper werde ich zunächst studieren und darüber berichten.

Ob dieselbe Reaktion auch bei Acetessigester sowie bei Bernsteinsäureester anwendbar ist, ob diese auf alle Ester anwendbar ist oder nur bei denjenigen, welche durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, ob auch die Phenolate in gleicher Weise reagieren, beabsichtige ich weiter zu verfolgen und wünsche diese Arbeiten mir vorzubehalten.

---

# Über Naphtindolinbasen

von

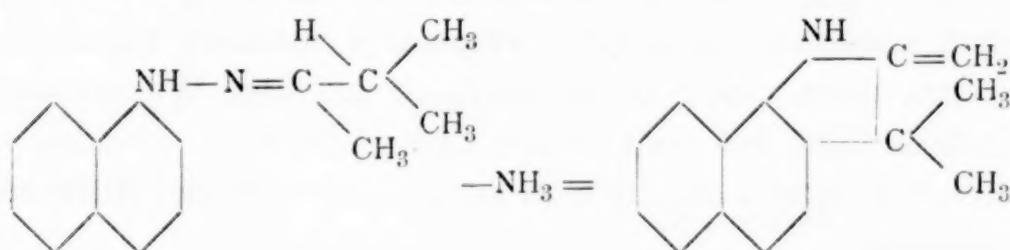
Josef Zangerle.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1910.)

Die von K. Brunner<sup>1</sup> aufgefundenene Reaktion, wonach Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, welche die Isopropylgruppe enthalten, bei der Einwirkung alkoholischer Lösungen von Chlorzink oder von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff oder von Jodwasserstoffsäure meist schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Ammoniak in Basen der Indolreihe, in Indoline übergehen, legte die Untersuchung nahe, ob diese Reaktion auch auf die Naphtylhydrazone dieser Art ausgedehnt werden könne.

Analog der von K. Brunner beobachteten Bildung der E. Fischer'schen Base aus dem Methylphenylhydrazon des Isopropylmethylketons war für das  $\alpha$ -Naphtylhydrazon desselben Isopropylmethylketons die Bildung einer Indolinbase nach folgendem Prozeß zu erwarten:



Das als Ausgangsprodukt benützte  $\alpha$ -Naphtylhydrazin stellte ich mir aus dem käuflichen salzsauren  $\alpha$ -Naphtylhydrazin nach den Angaben D. Lieber's<sup>2</sup> her. So dargestelltes  $\alpha$ -Naphtyl-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 849 (1895); 17, 253 (1896); 21, 156 (1900).

<sup>2</sup> Ebenda, 29, 422 (1908).

hydrazin wurde in wenig Benzol gelöst, nötigenfalls filtriert, und mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Methylisopropylketon zusammengebracht. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur und einstündigem Erwärmen am Wasserbad war die Reaktion beendet. Die gewonnene Lösung des Hydrazons wurde vom gebildeten Wasser abgegossen und mit wasserfreiem kohlsauren Kali getrocknet. Hierauf entfernte ich die größte Menge des Lösungsmittels und des überschüssigen Ketons durch Destillation am Wasserbad, anfangs bei gewöhnlichem, endlich unter vermindertem Druck, wobei ich einen ganz schwachen Luftstrom, der durch alkalische Pyrogallussäure und Schwefelsäure von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit war, hindurchleitete. Das zurückbleibende Hydrazon stellte ein tiefrot gefärbtes, zähflüssiges Öl dar, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Nach einem erfolglosen Versuch, das Hydrazon durch Erwärmen mit einer alkoholischen Chlorzinklösung in die Indolinbase überzuführen, ließ mich folgendes Verfahren zu derselben gelangen.

### **Pr-3-3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphtindolin.**

Zur Darstellung dieser Base wurde zu einem Gewichtsteil Hydrazon eine vorher abgekühlte Lösung von einem Teil geschmolzenen Zinnchlorürs in gleichen Teilen 96prozentigem Alkohol und Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 allmählich zugegossen. Die Mischung wurde im geschlossenen Kolben zunächst bei Zimmertemperatur mehrere Tage stehen gelassen, dann eine Stunde hindurch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abkühlen schieden sich reichlich Krystalle ab, die sich auf Zugabe von viel Äther noch vermehrten.

Die Krystalle bestehen aus einem Zinnchlorürdoppelsalze der Base und von Ammoniak. Sie wurden auf der Saugplatte gesammelt, mit Äther gewaschen und dann mit Wasser und Lauge zersetzt. Die Mischung schüttelte ich mehrmals mit Äther aus. Die ätherische Lösung behandelte ich mit verdünnter Schwefelsäure, um die Base von dem gleichzeitig



entstandenen und etwa hier noch vorhandenen Indol<sup>1</sup> zu trennen. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge zersetzt, die Base mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb die Base krySTALLISIERT zurück.

Die Base wurde zur Reinigung öfters aus Petroläther umkrySTALLISIERT und zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 70 bis 71°.

Die Analyse der gereinigten Base ergab folgende Werte:

- I. 0.3007 g Substanz gaben 0.9467 g Kohlendioxyd und 0.198 g Wasser.  
 II. 0.3912 g Substanz gaben bei 15° und 704 mm Druck 25.5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{15}N$
C .....	85.86	—	86.05
H .....	7.31	—	7.24
N .....	—	7.06	6.69

Die Base ist leicht löslich in Äther, in Alkohol und in Säuren.

#### Platinchloriddoppelsalz.

Aus salzsaurer, kalt bereiteter Lösung der Base fiel auf Zusatz von Platinchlorid sofort ein Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen bei der quantitativen Bestimmung Werte gab, die mit den vermuteten Zahlen folgende Übereinstimmung zeigten:

0.3471 g Substanz gaben 0.0811 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$(C_{15}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt .....	23.36	23.52

<sup>1</sup> Die Menge des Indols, das nicht näher untersucht wurde und dessen Bildung immer bemerkbar war, übertraf namentlich bei sofortigem Erwärmen der Mischung die Menge der erhaltenen Base.

**Pikrat.**

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung der Base mit in Äther gelöster Pikrinsäure fiel ein rotgelber, schmutziger Niederschlag. Beim Versuch, diesen aus heißem Alkohol umzukrystallisieren, fiel immer wieder ein unreiner Körper, erst nach öfterem Umkrystallisieren aus heißem Benzol erhielt ich reine, dunkelgelbe Krystalle, die nach dem Trocknen einen konstanten Schmelzpunkt zeigten, der bei 149 bis 150° lag.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0·2361 g Substanz gaben 0·5004 g Kohlendioxyd und 0·0877 g Wasser.  
 II. 0·2608 g Substanz gaben bei 19° und 719 mm Druck 31·06 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_7$
	I.	II.	
C .....	57·77	—	57·53
H .....	4·12	—	4·15
N .....	—	12·92	12·78

Wird die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ferrocyankalium versetzt, so scheidet sich ein graues, an der Luft oberflächlich blau werdendes Salz ab.

Mit Zinnchlorid und konzentrierter Salzsäure scheidet sich ein rötlichgelbes Zinnsalz ab.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein schön krystallisierendes Quecksilbersalz, welches sich in kleinen weißen Nadeln abscheidet.

**Methylierung der Base.**

Da eine sekundäre Base vorliegt, war vorauszusehen, daß sich durch Einführen einer weiteren Methylgruppe eine neue Base herstellen lasse. Um dies zu erreichen, wurden 2·3 g Base in 2·76 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 1·15 cm<sup>3</sup> Jodmethyl zusammengebracht. Nach längerem Erwärmen am Rückflußkühler schied sich ein rötlich gefärbtes Jodid ab, dessen Menge sich beim Abkühlen wesentlich vermehrte. Das gebildete Jodid wurde zur Entfernung der unverändert gebliebenen sekundären

und der geringen Menge neugebildeter tertiärer Base mit Äther gewaschen und aus Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen schwefeliger Säure einigemal umkrystallisiert, ohne einen konstanten Schmelzpunkt erreichen zu können. Daher löste ich das Jodid in Alkohol und fällte es wieder mit relativ viel Äther aus.<sup>1</sup> Jetzt erst zeigten die Krystalle nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt, der bei 229° liegt.

Die Elementaranalyse dieses Salzes gab mit den erwarteten Zahlen folgende Übereinstimmung:

- I. 0·2887 *g* Substanz gaben 0·576 *g* Kohlendioxyd und 0·1351 *g* Wasser.  
 II. 0·3254 *g* Substanz gaben bei 15° und 709 *mm* Druck 12·61 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  
 III. 0·2035 *g* Substanz gaben 0·1335 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{18}NJ$
	I.	II.	III.	
C.....	54·38	—	—	54·7
H.....	5·19	—	—	5·12
N.....	—	4·22	—	3·98
J.....	—	—	35·95	36·13

### Pr-1-*n*-Methyl-3-3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphtindolin.

Um die Base zu gewinnen, zersetzte ich ihr Jodid mit einem Überschuß von Kalilauge und nahm sie in Äther auf. Die mit entwässerter Pottasche getrocknete Lösung hinterließ beim Verdunsten die Base als dunkelblau gefärbtes Öl. Dieses konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die Salze dieser Base krystallisieren noch schöner als die der unmethylierten.

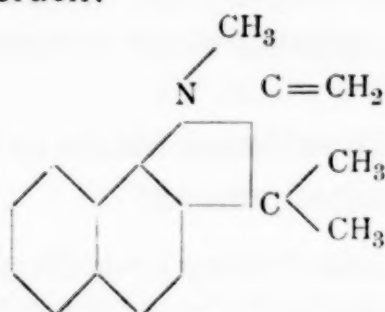
So fällt das Pikrat nach der Vereinigung der ätherischen Lösungen der Pikrinsäure und der Base sofort in schönen, hellgelben Krystallen. Diese zeigen einen Schmelzpunkt von 177°.

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit konzentrierter Eisenchloridlösung nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure

<sup>1</sup> Vergl. A, Kanschegg, Monatshefte für Chemie, 27, 250 (1906).

ein krystallisiertes Eisensalz und mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz.

Die Base zeigt wie die Fischer'sche Base das charakteristische Verhalten, sich an der Luft zu färben und kann für sie in Übereinstimmung mit obiger Nomenklatur folgende Strukturformel aufgestellt werden:



#### Darstellung des Pr-3-3-Dimethyl-2-Methylen-β-Naphtindolins.

Auch zur Darstellung dieses zum vorhin beschriebenen stellungsisomeren Indolins ging ich bei den ersten Versuchen von dem salzsauren Salze des β-Naphtylhydrazins aus, später verwendete ich aber das freie β-Naphtylhydrazin, wie es jetzt Kahlbaum in zugeschmolzenen Glaskugeln in den Handel bringt.

Das freie Hydrazin wurde wieder in möglichst wenig Benzol in der Wärme gelöst und mit der berechneten Menge Isopropylmethylketon erwärmt. Die Bildung des Hydrazons ging in ganz analoger Weise vor sich wie bei der α-Verbindung. Die Darstellung des Indolins aus dem Hydrazon durch Behandeln mit Zinnchlorür gelang aber trotz vielfacher Versuche nicht oder wenigstens sehr schlecht. Beim Zusammenbringen des Hydrazons mit der alkoholischen Zinnchlorürlösung und Salzsäure trat selbst in der Kälte eine heftige Reaktion ein, wonach die ganze Masse sofort zu einem festen Klumpen erstarrte. Der Geruch nach Isopropylmethylketon, der hierbei auftrat, ließ mich auf eine Zersetzung schließen und diese Vermutung wurde bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes bestätigt.

Ich wandte daher ein anderes Verfahren an, das, wie mir Prof. K. Brunner mitteilte, nach seinen Versuchen auch die Bildung von Indolinbasen aus Hydrazonen zuließ und in diesem Falle, wo Mineralsäuren zu heftig reagierten, Erfolg versprach.



Dasselbe besteht in der Anwendung einer alkoholischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure. Zu 1 g Hydrazon wurden 2 g entwässerte Oxalsäure, in 4 g Alkohol gelöst, langsam zugegossen. Wird die alkoholische Oxalsäurelösung rasch zugegeben, so fällt sofort ein dichter Niederschlag und beim Kühlen erstarrt die ganze Masse, sie wird aber bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder flüssig. Ich ließ die Oxalsäure 2 Tage einwirken, verdünnte dann das Reaktionsprodukt mit Wasser und machte mit Kalilauge alkalisch. Dann schüttelte ich mit Äther gut durch und entfernte das gebildete Indol auf früher angegebene Weise. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Lösungsmittels blieb die Base krystallisiert zurück. Die Ausbeute an unreiner Base beträgt ungefähr 50% der berechneten. Das Umkrystallisieren der Base aus verdünntem Alkohol gelingt sehr schwer, da sich zuerst immer ein unreines Produkt abscheidet. Bei der Destillation der Base mit Wasserdampf erhielt ich nur geringe Ausbeuten. Besser gelingt die Reinigung durch Überführen der Base in ihr Jodid.

#### Jodhydrat der Base.

Zu diesem Zwecke löste ich die Base in verdünnter Salzsäure, filtrierte und versetzte mit einer Jodkaliumlösung; nach längerem Stehen schieden sich reichlich nadelförmige, fast farblose Krystalle aus. Das Jodid wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und zeigt dann einen Schmelzpunkt, der bei 224 bis 225° liegt.

Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab folgende Werte:

I. 0.3279 g Substanz gaben 0.6416 g Kohlensäure und 0.1400 g Wasser.

II. 1. 0.2780 g Substanz gaben 0.1927 g Jodsilber.

2. 0.3729 g Substanz gaben 0.2591 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{15}N.HJ$
	I.	II.	
C .....	53.33	—	53.41
H .....	4.74	—	4.75
		1. 2.	
J .....	—	37.44 37.56	37.68

**Pr-3-3-Dimethyl-2-Methylen- $\beta$ -Naphtindolin.**

Die freie Base stellte ich aus dem Jodid dar, indem ich dieses mit Kalilauge zersetzte, die Base mit Äther ausschüttelte, die ätherische Lösung mit kohlsaurem Kali von Wasser befreite und das Lösungsmittel verdunstete. Zur vollständigen Reinigung wurde sie noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Waschen und Trocknen zeigt sie einen Schmelzpunkt von  $115^{\circ}$  und ist identisch mit der von Fischer und Steche<sup>1</sup> aus dem Pr-2-3-Dimethyl- $\beta$ -Naphtindol durch Erhitzen mit Jodmethyl hergestellten Base.

Die Elementaranalyse ergab:

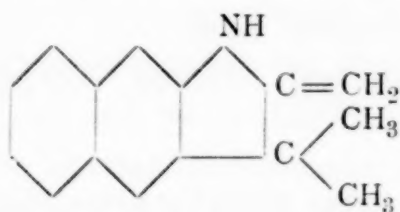
- I. 0.2623 g Substanz gaben 0.8272 g Kohlensäure und 0.1751 g Wasser.  
 II. 0.4217 g Substanz gaben bei  $17^{\circ}$  und 710 mm Druck 27 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

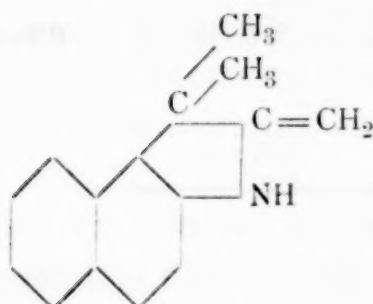
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{15}N$
C .....	86.00	—	86.05
H .....	7.39	—	7.24
N .....	—	6.92	6.69

Die Base ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

Die Synthese der Base läßt für die Strukturformel die Wahl zwischen den beiden folgenden offen:



oder



<sup>1</sup> Bericht der Deutschen chem. Ges., 20, 818 (1887); Annalen der Chemie, 242, 364.

**Platinchloriddoppelsalz.**

Die Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und filtriert. Die Lösung gibt mit Platinchlorid sofort einen dichten Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes Pulver darstellt.

Eine Platinbestimmung ergab:

0.4019 g Substanz gaben 0.0937 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N.HCl) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>4</sub>
Pt .....	23.31	23.52

Diese Base gibt ebenfalls in ätherischer Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung ein schön krystallisiertes Pikrat, dessen Schmelzpunkt bei 224 bis 226° liegt.

Ein Acetylprodukt der Base bildet sich leicht beim halbstündigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Es fällt beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser in Form von öligen Tropfen, die auch in der Kälte nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Nach dem Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Äther blieb aber nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Acetylprodukt krystallisiert zurück. Es wurde aus Petroleumäther umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 109°.

Desgleichen liefert die Base ein Benzoylprodukt. Wird nämlich die Base mit Kalilauge und Benzoylchlorid geschüttelt, so scheidet sich dieses in öligen Tropfen aus, die in der Kälte allmählich erstarren. Die Krystalle werden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die weißen plattenförmigen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 114°.

**Methylierung des Pr-3-3-Dimethyl-2-Methlyen-β-Napht-indolins.**

Beim Behandeln der β-Base mit Jodmethyl tritt schon in der Kälte eine Reaktion ein und nach einigen Stunden Stehens

erstarrt die ganze Masse. Nach A. Pinner und A. Franz<sup>1</sup> war bei der Methylierung kein einheitliches Produkt zu erwarten, da sich neben jodwasserstoffsauerm Salz der sekundären Base und der tertiären Base auch freie tertiäre Base bilden mußte. Daher wurde das Reaktionsgemisch vorerst mit Äther gewaschen. Das zurückgebliebene Gemisch der beiden Jodide krystallisierte ich einigemale aus verdünntem Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen schwefeliger Säure um. Das so erhaltene Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 224°. Der Schmelzpunkt ist mit dem des Jodids der unmethylierten Base identisch und eine quantitative Jodbestimmung legte die Gleichheit der beiden Körper untrüglich dar. Zu dem gleichen Resultat gelangte ich, wenn ich das Jodid in Alkohol löste und mit relativ viel Äther wieder fällte. Auch wenn ich das Jodid mit lauwarmem Wasser übergieß, krystallisierte mir aus der Lösung das gleiche Produkt.

Nun suchte ich die Base in dem ätherischen Auszug des Reaktionsgemisches. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein krystallisierter Rückstand, der sich an der Luft grün und schließlich blau färbte und ein Gemisch von ursprünglicher und methylierter Base darstellte. Die methylierte Base durch Umkrystallisieren zu trennen, gelang nicht, sondern es resultierte nach oftmaligem Umkrystallisieren jedesmal ein Produkt, das mit der ursprünglichen Base identisch war, wie die gleichen Schmelzpunkte ergaben.

Eine Trennung der beiden Basen konnte ich erst erreichen, als ich von der Annahme ausging, daß sich die sekundäre Base von der etwa vorhandenen tertiären Base durch die Bildung eines Nitrosoproduktes scheiden ließe.

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und die Lösung mit einer Kaliumnitritlösung versetzt. Das sich sofort abscheidende Nitrosamin wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des mit kohlensaurem Kali getrockneten Lösungsmittels zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Die erhaltenen rötlichgelben Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 175 bis 176°.

Zur Methylierung der Base und Trennung des Reaktionsgemisches schlug ich nun folgenden Weg ein: 4 g der sekun-

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 38, 1539 (1905).



dären Base brachte ich in 4  $\text{cm}^3$  Jodmethyl durch längeres Schütteln in Lösung und ließ die Lösung 3 Tage stehen. Das erstarrte Reaktionsprodukt behandelte ich wieder mit Äther. Das gebildete Jodid zersetzte ich mit Kalilauge, schüttelte mit Äther gut durch und nach dem Verdunsten der beiden ätherischen Lösungen resultierte das Gemisch der beiden Basen. Dieses wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser stark verdünnt und unter Kühlung langsam eine verdünnte Kaliumnitritlösung zugegeben. Das abgeschiedene Nitrosamin wurde in Äther aufgenommen und diese ätherische Lösung des Nitrosamins von der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der tertiären Base mit dem Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Lösung schüttelte ich zweimal mit Äther gut durch und fällte daraus die tertiäre Base durch Übersättigen mit Kalilauge. Sie wurde in Äther aufgenommen und blieb nach dem Trocknen des Lösungsmittels mit entwässertem kohlen-sauren Kali und nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert zurück. Die Menge der erhaltenen Base ist eine sehr geringe. Sie wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 119 bis 120°.

Sie färbt sich an der Luft blau. Ich löste sie sofort in verdünnter Salzsäure und fällte aus der Lösung durch Zugabe einer Jodkaliumlösung ihr Jodid. Dieses krystallisierte aus verdünntem Alkohol in fast weißen Nadeln und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 233°.

Eine quantitative Jodbestimmung dieses Produktes ergab Werte, die dessen Unterschied von dem Jodid der unmethylierten Base deutlich erkennen ließen:<sup>1</sup>

0.3300 g Substanz gaben 0.2207 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NJ}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NJ}$
J. ....	36.09	36.13	37.68

<sup>1</sup> Eine Methylbestimmung versprach keine sichere Entscheidung, da auch die unmethylierte Base, nach der Methode von J. Herzig und Hans Meyer behandelt, Methylabspaltung erkennen ließ.

Die vorliegende Untersuchung ergab, daß sowohl  $\alpha$ - als  $\beta$ -Naphtylhydrazon des Isopropylmethylketons bei der Behandlung mit Säuren in alkoholischer Lösung zunächst sekundäre Methylenindolinbasen liefern, die dann mit Jodmethyl zum Teil in tertiäre Methylenindolinbasen übergehen. Letztere stellen die der E. Fischer'schen Base analogen Verbindungen der Naphtindolinreihe dar und zeigen wie die E. Fischer'sche Base die Eigenschaft, an der Luft eine intensive, jedoch nicht rote, sondern blauviolette Färbung anzunehmen.

---

# Über einen neuen synthetischen Übergang von der Fettreihe in die aromatische

(Vorläufige Mitteilung)

von

**Dr. Telemachos Komnenos,**

*Privatdozent der Chemie.*

Aus dem Dambergi'schen pharm.-chemischen Laboratorium der Universität  
zu Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1910.)

Der synthetische Übergang durch Kondensationsversuche von der Fettreihe in die aromatische war seit langer Zeit der Gegenstand meiner Untersuchung. Versuche mit Natriummalonsäureester und Dichloräthylen sowie mit Dinatriumacetylen-tetracarbonsäureester und Jodmethylen, sowie mit sym. Dinatriumtetraacetyläthan und Jodmethylen führten zu keinen positiven Resultaten, vielmehr konnte ich die Rückbildung der Säureester, respektive des Tetraacetyläthans konstatieren. Gute Resultate erhielt ich bei der Kondensation des Tetraacetyläthans mit Bernsteinsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Einwirkung von Bernsteinsäure auf sym. Tetraacetyläthan. In einem langhalsigen und mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 8 g (1 Molekül) Tetraacetyläthan<sup>1</sup> und 9·44 g (2 Moleküle) Bernsteinsäure hineingetan,<sup>2</sup> dann

---

<sup>1</sup> Dieses stellte ich nach Mulliken und Laneti (Beilst., 1901, 544) aus Acetylaceton und Natrium. Das so gebildete Natriumacetylaceton wurde mit der berechneten Menge Jod gemischt und mit Wasser geschüttelt, worin das Tetraacetyläthan unlöslich ist.

<sup>2</sup> Das Tetraketon wurde vorher mit der Bernsteinsäure in dem Mörser innig gerieben.

wurden zirka 40 g Essigsäureanhydrid hinzugesetzt und das ganze zirka 6 Stunden erwärmt, so daß das Anhydrid vom Rückflußkühler eben tropfte. Beide feste Körper waren gleich nach dem Erwärmen aufgelöst und die Flüssigkeit färbte sich bräunlich. Der Inhalt des Kolbens wurde nun mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und filtriert, das braune Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des größten Teils der Essigsäure fast bis zur Trockene abgedampft und der Rückstand, welcher noch den Geruch der Essigsäure hatte, aber durch Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrte, mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen, wobei sich eine große Menge von nadelförmigen Krystallen bildete. Nun wurde die Schale auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Krystalle auflösten und nur eine braune, harzige, geschmolzene Masse ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wurde noch warm filtriert und das braune Harz mit warmem Wasser gewaschen und beiseite gestellt.

Das von dem Harze getrennte Filtrat wurde 12 Stunden der Ruhe überlassen, wobei sich schöne, lange, nadelförmige Krystalle ausschieden, welche abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet 2·2 g wogen. Die Mutterlauge wurde beiseite gestellt.

Die so erhaltenen nadelförmigen Krystalle wurden in Chloroform gelöst, welche Lösung beim Verdampfen sternartig gruppierte Nadeln hinterließ, die bei 60 bis 62° schmolzen. Da die Ausgangsmaterialien bei weit höheren Temperaturen schmelzen, war sehr wahrscheinlich, daß der bei 60 bis 62° schmelzende Körper ein neuer ist und daß die Kondensation stattgefunden hat. Nun wurde der Körper öfters durch Chloroform wie oben gereinigt und resultierten so Krystalle, welche bei 60° scharf schmolzen und welche analysiert folgende Zahlen lieferten:

- I. 0·202 g Substanz gaben 0·4500 g CO<sub>2</sub> und 0·104 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·240 g Substanz gaben 0·528 g CO<sub>2</sub> und 0·1248 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·293 g Substanz gaben 0·646 g CO<sub>2</sub> und 0·1520 g H<sub>2</sub>O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die elementare Zusammensetzung:



	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{16}O_6$
	I	II	III	
C .....	60·70	60·00	60·10	60·00
H .....	5·71	5·77	5·76	5·71
O .....	33·59	34·23	34·14	34·29
	100·00	100·00	100·00	100·00

Diese prozentische Zusammensetzung des bei 60° schmelzenden Körpers stimmt sehr gut mit der Formel  $C_{14}H_{16}O_6$ . Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

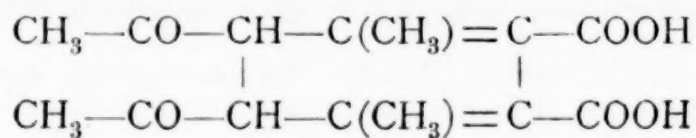
- I. 0·197 g der Substanz im 12·485 g Eisessig gelöst, erniedrigten den Erstarrungspunkt desselben um 0·950°.
- II. 0·2031 g der Substanz in 18·53 g Eisessig gelöst, erniedrigten den Erstarrungspunkt desselben um 0·150°.

Aus diesen Zahlen rechnet sich das Molekulargewicht:

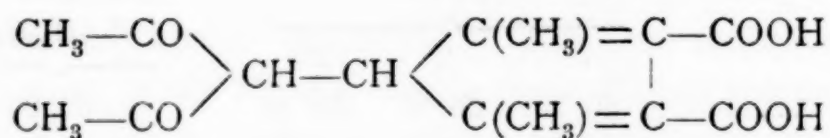
	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{16}O_6$
	I	II	
Molekulargewicht .....	246	283	280

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, daß die Formel des bei 60° schmelzenden Körpers  $C_{14}H_{16}O_6$  ist.

Nun fragt sich jetzt, wie ist die Kondensation vor sich gegangen? Wenn auf 1 Molekül des Tetraketons 2 Moleküle Bernsteinsäure einwirken würden, wie es bezweckt war, so sollte nach der Gleichung  $C_{10}H_{14}O_4 + 2C_4H_6O_4 = 4H_2O + C_{18}H_{18}O_8$  ein Körper resultieren, welcher die Formel  $C_{18}H_{18}O_8$  besitzt, das Molekulargewicht 342 hat und die prozentische Zusammensetzung  $C = 59·61\%$ ,  $H = 4·9\%$ , mithin kann dieser Fall mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Vielmehr kann mit Bestimmtheit behauptet werden, daß die Kondensation zwischen 1 Molekül Tetraketon und 1 Molekül Bernsteinsäure stattgefunden hat; nämlich  $C_{10}H_{14}O_4 + C_4H_6O_4 = 2H_2O + C_{14}H_{16}O_6$ , d. h. die Reaktion verläuft vielleicht so, daß sich Dimethyl-Diacetyl- $\Delta_{2,6}$ -Dihydrophthalsäure oder Acetylaceton-Dimethyl-Cyclopentien-Dicarbonsäure bildet.



oder



Nach dieser Annahme soll der gebildete Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  eine ungesättigte Dicarbonsäure sein. In der Tat bildet die Lösung der Verbindung in Eisessig mit Bromeisessig sofort einen gelben Niederschlag, d. h. er bildet ein Bromadditionsprodukt und ist infolgedessen eine ungesättigte Verbindung.

Um zu entscheiden ob die Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  eine Säure ist, löste ich 0·2895 g derselben in verdünntem Alkohol, setzte zu der Lösung als Indicator einige Tropfen Lakmuslösung, nach Kubel-Tiemann dargestellt, wobei sich die Flüssigkeit etwas rötlich färbte,<sup>1</sup> jedoch das erste Tröpfchen der zugesetzten  $\frac{1}{10}$ normalen alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd färbte die Flüssigkeit dauernd blau. Wenn der Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  eine zweibasische Säure wäre, sollten über 20  $\text{cm}^3$  der  $\frac{1}{10}$ normalen Lauge verbraucht werden. Nun wurde Wasser zugesetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, um etwa vorliegende Anhydridbildung aufzulösen, jedoch blieb der Inhalt der Schale auch nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels blau und der Rückstand schmolz bei 60°, d. h. der Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  wurde gar nicht verändert, mithin ist er keine Säure.

Dann wurde der Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (0·5126 g) in absolut säurefreiem Alkohol gelöst und mit 25  $\text{cm}^3$  normalalkoholischer Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, dann mit Lakmustinktur als Indikator durch  $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure zurücktitriert. Es wurden dazu 46·6  $\text{cm}^3$  verbraucht, mithin 1·7  $\text{cm}^3$  normaler Kalilauge zur Verseifung der Acetylgruppen verbraucht. Folglich enthält die Substanz Acetylgruppen, und zwar 14·6%. Die so durch Salzsäure neutralisierte Flüssigkeit wurde filtriert, das Ungelöste gesammelt und in Äther gelöst, hinterließ nach der Verdampfung des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand, der bei 192° schmolz.

Ein anderer Teil des Körpers  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  wurde durch verdünnte Salpetersäure folgenderweise oxydiert: Die Substanz

<sup>1</sup> Diese rötliche Färbung ist den Essigsäurespuren des Alkohols zuzuschreiben.

wurde mit warmem Wasser geschüttelt, dann die Säure zugesetzt und einmal aufgekocht. Die gelbliche Lösung auf dem Wasserbade verdampft, entwickelte reichlich Kohlensäure und hinterließ einen Rückstand, der in Alkohol gelöst und auskrystallisiert fast ganz weiße Nadelchen bildet, welche bei  $95^{\circ}$  schmelzen. Diese Kryställchen besitzen eine stark saure Reaktion und die wässrige Lösung derselben gibt durch einen Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist. Von diesem Silbersalz wurde eine kleine Menge dargestellt; diese  $0.0978\text{ g}$  hinterließen beim Glühen  $0.0675\text{ g}$  Silber, d. h. die durch Oxydation wie oben aus dem Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$  entstandene Säure bildet ein Silbersalz, welches  $69.01\%$  Silber enthält.<sup>1</sup>

Eigenschaften der Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Sie besitzt einen eigentümlich aromatischen Geruch, krystallisiert in großen Nadeln, welche bei  $60^{\circ}$  schmelzen. In kaltem Wasser sind diese Krystalle soviel wie unlöslich, in warmem schmilzt das meiste Unlösliche und der gelöste Teil krystallisiert beim Erkalten in sehr feinen Nadeln, dagegen lösten sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Sie ist keine Säure, ist aber eine ungesättigte Verbindung und ihr Additionsprodukt mit Brom schmilzt bei  $72^{\circ}$ . Dieses Bromadditionsprodukt wurde auf folgende Weise dargestellt:  $0.2\text{ g}$  der Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  wurden in Eisessig gelöst und der Lösung einige Tropfen Bromeisessig zugesetzt. Es bildete sich sofort eine gelbliche krystallinische Verbindung, welche beim Hinzusetzen von Wasser sich löste, diese Lösung auf dem Wasserbade verdampft, hinterließ einen öligen Rückstand, der beim Erkalten nicht erstarrt. Die Krystalle des Additionsproduktes sind in Alkohol sehr leicht löslich. Um sie rein und trocken zu erhalten, wurden sie nach dem Filtrieren auf eine Papierplatte gestellt, ein anderer Teil auf Tonteller und beides beiseite gestellt. Nach zirka 2 Stunden war auf beiden keine feste Substanz sichtbar. Ein zweiter Versuch zur Darstellung dieses Additionsproduktes wurde so ausgeführt, daß das erhaltene gelbe Produkt vormittags auf dem Filter zum Abtropfen gelassen; am Nachmittag

---

<sup>1</sup> Die Oxalsäure, deren Silbersalz  $71\%$  Silber enthält, schmilzt bei  $101^{\circ}$ .



war nichts Festes auf dem Filter zu sehen. Um den Schmelzpunkt also zu bestimmen, wurde eine neue Portion des gelben Additionsproduktes, kaum dargestellt und filtriert, sofort auf einem Tontellerstück scharf getrocknet, dann mit dem Platinspatel gleich gesammelt und auf eine trockene Seite des Tellers gedrückt und dann rasch in das Schmelzröhrchen gebracht. Er schmolz bei  $72^{\circ}$ , gleichzeitig aber fand eine lebhafte Gasentwicklung von HBr statt und hinterblieb im Röhrchen ein sehr dunkel gefärbtes Öl.

Das harzige Produkt, welches beim ursprünglichen Filtrieren der Reaktionsprodukte erhalten und beim Erkalten nach 12 Stunden krystallinisch wurde, extrahierte ich mit Chloroform; das Extrakt hinterließ beim Verdampfen eine rötlichweiße, krystallinische Substanz, welche in der Warmbadtemperatur schmolz. Diese Substanz wurde nur durch Chloroform und Äther wie oben gereinigt und resultierten so schwach gelbliche Nadeln, welche bei  $55$  bis  $57^{\circ}$  schmolzen. Ihr Gewicht war zirka  $0.5$  g. Diese Krystalle sehen der Verbindung  $C_{14}H_{16}O_6$  sehr ähnlich und in der Tat gibt die Lösung derselben in Eisessig auf Zusatz von Bromeisessig einen gelben Niederschlag, der bei  $72^{\circ}$  schmilzt. Mithin enthält auch das harzige Produkt etwas von der Verbindung  $C_{14}H_{16}O_6$ .

Fassen wir nun alle die Erfahrungen zusammen, welche über den durch Kondensation von sym. Tetraacetyläthan mit Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper  $C_{14}H_{16}O_6$  vorliegen:

I. Er hat die elementare Zusammensetzung und das Molekulargewicht, welche mit der Formel  $C_{14}H_{16}O_6$  stimmen und schmilzt bei  $60^{\circ}$ .

II. Er ist eine ungesättigte Verbindung, ist aber keine Säure.

III. Er enthält Acetylgruppen und bei deren Abspaltung bildet sich eine Verbindung, welche bei  $178^{\circ}$  schmilzt.

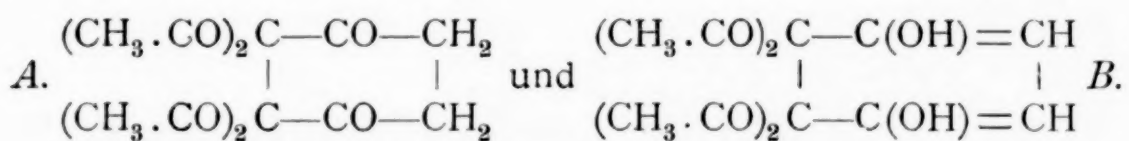
IV. Er wird durch verdünnte Salpetersäure oxydiert und bildet sich dabei Oxalsäure.

V. Er bildet ein Bromadditionsprodukt, welches bei  $72^{\circ}$  schmilzt und sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet.

---



Als Konstitutionsformeln für den Körper  $C_{14}H_{16}O_6$  könnte man vielleicht an die zwei folgenden denken, welche beide unbekannte Körper darstellen.



Die nähere Untersuchung des Körpers  $C_{14}H_{16}O_6$ , seine Umwandlungsprodukte sowie den Mechanismus der Reaktion, welche seiner Entstehung zugrunde liegt, erlaube ich mir vorzubehalten.



## Partielle Hydrolyse von Proteinen durch Schwefelsäure

von

**Zd. H. Skraup und E. Krause.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Will man Proteine durch Säuren partiell hydrolysieren und die ersten Umwandlungsprodukte in möglichster Ausbeute fällen, so ist es wünschenswert, sie ohne Erwärmung gleich zu Beginn in Lösung zu bringen. Dieses ist, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gefunden hat, bei Anwendung von Salzsäure durch einen Zusatz von Essigsäure zu erreichen, dabei tritt aber die Unannehmlichkeit auf, daß nach der Neutralisation massenhaft Salze in Lösung gehen, die infolge ihrer Löslichkeitsverhältnisse in einfacher Weise nicht zu entfernen sind.

Es wurde nun gefunden, daß mäßig verdünnte Schwefelsäure beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur alle leichter beschaffbaren Proteine in Lösung bringt, aber mit bemerkenswert verschiedener Geschwindigkeit. Die Unterschiede sind in manchen Fällen so groß, daß eine recht verschiedene Löslichkeit der Proteine (vielleicht besser gesagt Lösbarkeit) ganz evident ist, in anderen Fällen ist das weniger sicher, weil auch bei gleichmäßigem Arbeiten die Proteine anfänglich in gelatinöse Klumpen sich umwandeln, die in der Folge nur schwer in Lösung gehen.

Einige Zeit nach Beginn unserer Untersuchungen hat E. Abderhalden<sup>1</sup> mitgeteilt, daß Edestin in 70prozentiger

---

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem., 58, 375 (1908/09).

Schwefelsäure bei 20° nach kurzer Zeit sich auflöst; ob er ähnliches bei anderen Proteinen, die er erwähnt, wie Elastin, Keralin und Hämoglobin konstatiert hat, geht aus der knappen Mitteilung nicht hervor.

Abderhalden hat im wesentlichen die Isolierung von Peptiden angestrebt, die ihm auch mehrfach gelungen ist, und andere Verhältnisse nicht besonders berücksichtigt. Nach unseren Erfahrungen können wir ergänzend hinzufügen, daß unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen, welche von unseren wenig verschieden sind, nur ein relativ geringerer Teil der Proteine weitergehend hydrolysiert wird, welcher Umstand auf die Auffindung von Peptiden natürlich günstig wirkt.

Die ersten Versuche wurden mit dem Casein ausgeführt. Je 10 g wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 70 (I), 60 (II) und 50 Prozent auf der Maschine geschüttelt. Bei den zwei höheren Konzentrationen war schon in einer halben Stunde alles gelöst, bei den 50prozentigen war noch nach 10stündigem Schütteln viel ungelöst.

Nach je 24 Stunden wurden je 10 cm<sup>3</sup> der ersten zwei Lösungen, 1 g Casein enthaltend, in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gebracht und unter Kühlung Ammoniak zugefügt, bis die Reaktion noch schwach sauer blieb. Die Fällung wurde scharf abgesaugt, auf Ton abgepreßt und gewogen. Es zeigte sich, daß die Fällungen allmählich abnehmen. Nach einmal, beziehlich dreimal und viermal 24 Stunden war bei I das Gewicht auf 71%, dann auf 58% und 50% des verwendeten Caseins gesunken, bei II auf 86%, dann auf 45% und 46%. Während die ersten Fällungen in Wasser nur teilweise löslich waren, lösten sie sich später ganz oder doch größtenteils. Ebenso nahm die Löslichkeit in Ammoniak zu. In den sauren Filtraten gab Zusatz von Ammonsulfat stets nur geringe Abscheidung.

Nicht nur geringe Veränderungen der Konzentration der Schwefelsäure, sondern auch ihre Menge haben bemerkenswerten Einfluß. So zeigte sich, daß, wenn 10 g Casein einmal in 80 cm<sup>3</sup>, das andere Mal in 60 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 60% gelöst werden, nach 44 Stunden im ersten Fall 57%, im zweiten 73% nach dem Neutralisieren unlöslich ausfallen.



Durch dieses Verhalten wird sehr wahrscheinlich gemacht, daß unter den erwähnten Umständen die Hydrolyse des Caseins eine recht unvollständige ist und das Verhalten anderer Proteine zeigt, daß bei der Mehrzahl derselben dasselbe gilt.

Die Untersuchung anderer Proteine erfolgte ausschließlich mit der 60prozentigen (genau 58·5prozentigen) Säure. Es wurden verwendet: 1. Eialbumin, 2. Casein, 3. Gelatine, 4. Seidenleim, 5. Edestin aus Hanfsamen, 6. Edestin aus Baumwollsaamen, 7. Seidenfibroin, 8. Serumglobulin.

Mit Ausnahme des Seidenfibroins, welches zufälligerweise vakuumtrocken zur Verfügung stand und von welchem 20 g angewendet wurden, kamen von den anderen Proteinen 22 g, entsprechend ihrem mittleren Feuchtigkeitsgehalt in Anwendung.

Der Wassergehalt war bei

1	2	3	4	5	6	7	8
10·6	10·7	13·7	9·9	10·7	10·9	0·0	10·1

Bei den in der Folge mitgeteilten Zahlen ist auf die Trockensubstanz umgerechnet. Jedes Protein wurde mit 200  $cm^3$  der 60prozentigen Schwefelsäure auf der Maschine geschüttelt. Gelatine, Seidenleim und Seidenfibroin gingen fast sofort in Lösung, Casein nach kurzem Schütteln, die übrigen viel schwieriger, am langsamsten die beiden Edestine und das Eialbumin, von welchem nach mehr als 36 Stunden noch einige kleine Klumpen ungelöst waren.

Um die fortschreitende Hydrolyse zu kontrollieren, wurden von Zeit zu Zeit je 20  $cm^3$  in 20  $cm^3$  Wasser gegossen. Schon hierbei traten Unterschiede auf. Bei Eialbumin und den Edestinen traten reichliche Abscheidungen auf, bei den anderen nur schwache Trübungen, bei Seidenleim und Seidenfibroin blieb das Gemisch sogar fast ganz klar. Diese Unterschiede zeigten sich kaum verändert auch nach längerem Stehen der Lösungen in Schwefelsäure.

Die mit Wasser verdünnten Lösungen wurden unbekümmert um die Ausscheidung unter Kühlung von außen mit starkem Ammoniak vermischt, bis die Reaktion eben schwach alkalisch war, dann wurde mit Schwefelsäure eben sauer gemacht. Hierbei traten Fällungen auf, die nach einigem Stehen meist

hart und filtrierbar wurden. Sie wurden dann abgesaugt und ohne nachzuwaschen auf porösen Platten gut abgepreßt, bei 100° getrocknet und gewogen. Bei der Gelatine fiel ein unfiltrierbares weiches Harz aus. Seine Menge war nicht anders als durch Wägung des Becherglases nach möglichst vollständigem Abfließen der Ammonsulfatlösung möglich.

Bei Umrechnung der Fällungen auf Prozente des Ausgangsmaterials ergaben sich folgende Zahlen:

	Eieralbumin	Casein	Gelatine	Seidenleim	Edestin		Fibroin	Serumalbumin
					Hanf	Baumwolle		
Nach 39 Stunden . . . .	96·3	89·2	58·7	12·6	92·3	94·8	—	82·9
Nach 78 Stunden . . . .	74·2	66·3	21·5	5·5	67·3	70·4	14·0	71·7
Nach 126 Stunden . . .	62·7	49·5	23·6	8·5	55·1	58·1	13·5	57·6
Nach 198 Stunden . . .	56·5	40·8	16·3	6·5	52·0	58·0	11·5	51·0

Es sei bemerkt, daß das Ammonsulfat, welches beim Neutralisieren entsteht, so viel Wasser vorfindet, daß eine ungefähr halbgesättigte Lösung entsteht, daß also die Fällungen ungefähr als rohe Albumosen desselben Aussalzungsgrades aufzufassen sind.

Aus den mitgeteilten Zahlen geht hervor, daß solche Albumosen aus den einzelnen Proteinen in recht verschiedener Menge entstehen, und da weiter, wie Seidenleim und Fibroin zeigen, in manchen Fällen diese kleineren Mengen mit fortschreitender Zeit eine viel unerheblichere Verminderung erfahren als in anderen Fällen die größeren, läßt sich der Schluß ziehen, daß dieses seinen Grund in wirklichen Verschiedenheiten der Proteine haben wird.

Bemerkenswert ist auch die Abnahme, die bei gleicher Zeit bei den verschiedenen Proteinen in den Mengen dieser albumoseartigen Masse eintritt.

In folgender Tabelle sind die Unterschiede der Gewichte nach den verschiedenen Zeiten angegeben.

Abnahme nach	Eieralbumin	Casein	Gelatine	Seidenleim	Edestin		Fibroin	Serum-albumin
					Hanf	Baum-wolle		
39 Stunden .....	3·7	10·8	41·3	87·4	7·7	5·2	—	17·1
78 Stunden .....	22·1	22·9	19·8	7·1	25·0	24·4	—	11·2
126 Stunden .....	11·5	16·8	+2·1	+3	12·2	12·3	0·5	14·1
198 Stunden .....	6·2	8·7	7·3	2·0	3·1	0·1	2·0	6·0

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß, während bei einzelnen Proteinen die Umwandlung schon zu Beginn größtenteils eingetreten ist, bei anderen sie erst mit der Zeit erheblicher wird. Dieses läßt auf eine verschiedene Festigkeit schließen und darum auch wieder auf konstitutionelle Unterschiede.

Das geht auch aus anderen Versuchen hervor.

Seidenfibroin und Seidenleim wurden in den schon erwähnten Verhältnissen gelöst und weiter behandelt. Die Ausfällungen betrugen nach

	S t u n d e n			
	$\frac{3}{4}$	25	73	79
Seidenfibroin .....	—	34 $\frac{0}{0}$	16 $\frac{0}{0}$	14 $\frac{0}{0}$
Seidenleim .....	29 $\frac{0}{0}$	10 $\frac{0}{0}$	—	—

Also auch bei diesen Proteinen entstehen anfänglich recht bedeutende Mengen der Albumosen, von diesen wird aber der größte Teil löslich und nur ein kleiner, widerstandsfähigerer Teil erhält sich bei weiterer Einwirkung.

Anders ist es wieder beim Glidin und beim Serumglobulin, wofür letzteres wir der Freundlichkeit von Prof. S. Fraenkel verdanken. Bei diesen tritt eine wesentliche Veränderung mit der Zeit nicht ein.

	S t u n d e n				
	$2\frac{1}{2}$	5	25	49	72
Glidin .....	100 $\frac{0}{0}$	—	76 $\frac{0}{0}$	75 $\frac{0}{0}$	—
Serumglobulin .....	—	65 $\frac{0}{0}$	65 $\frac{0}{0}$	—	50 $\frac{0}{0}$

	S t u n d e n		
	4	48	96
Pepton Witte .....	92 $\frac{0}{0}$	64 $\frac{0}{0}$	60 $\frac{0}{0}$

Es war von Interesse festzustellen, wie die nach der partiellen Hydrolyse ausfällbaren Albumosen sich verhalten, wenn sie unter gleichen Umständen neuerdings mit Schwefelsäure behandelt werden, vor allem, ob ihre relative Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure dann wieder zu beobachten ist.

Es wurden hiezu die nach 198stündigem Stehen verbliebenen Reste der schwefelsauren Lösungen von Eiweiß, dem Casein und den beiden Edestinen verwendet. Die aus ihnen gefällten Albumosen wurden lufttrocken im früheren Verhältnis in 58·5prozentiger Schwefelsäure gelöst. Nach 1½ stündigem Schütteln war alles in Lösung gegangen.

Nach 41, beziehungsweise 89 Stunden wurde, wie früher beschrieben, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak nahezu neutralisiert. Von den ursprünglich eingewogenen Albumosen waren wieder ausfällbar:

	Eiereiweiß	Casein	Edestin	
			Hanf	Baumwolle
41 Stunden . . . . .	72 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	67 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
89 Stunden . . . . .	62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

In allen Fällen tritt anfänglich eine recht erhebliche Abnahme ein, die späterhin aber gering wird. Aus diesen Beobachtungen in Verbindung mit den vorher angegebenen könnte man schließen, daß die Hydrolyse mit so wenig verdünnter Schwefelsäure einem Gleichgewichtszustand zwischen den komplexeren und den einfacheren Abbauprodukten zustrebt.

Es sollen die derartig entstehenden albumoseartigen Reste näher untersucht werden. In der folgenden Abhandlung teilen wir die Resultate mit, die wir beim Casein ermittelt haben.







## Über partielle Hydrolyse von Casein

von

**Zd. H. Skraup und E. Krause.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

In der vorhergehenden Mitteilung haben wir gezeigt, daß beim Lösen verschiedener Proteine in 60prozentiger Schwefelsäure eine teilweise Hydrolyse eintritt, bei der in großer Menge Stoffe von albumoseartigem Charakter auftreten. Diese sind natürlich komplizierte Gemische. Wir haben nun beim Casein versucht, diese annähernd zu trennen und das Verhältnis festzustellen, nach welchem in ihnen die einfachsten Aminosäuren enthalten sind.

Die Trennung ist auch nach dieser Art der Hydrolyse recht mühsam und verlustreich und bietet sie vor der, die nach alkalischer Hydrolyse notwendig ist, kaum Vorteile. Sicherlich ist es aber von Interesse festzustellen, ob der Verlauf der Hydrolyse ein anderer ist, je nachdem sie durch Alkalien oder Säuren begünstigt wird.

Es gelang verschiedene Stoffe annähernd zu trennen, von welchen der eine in Wasser sehr schwer löslich ist und dem Casein noch sehr nahe stehen dürfte. Die anderen sind in Wasser löslich. Einer von ihnen wird durch Ammonsulfat auch bei größter Konzentration nicht ausgefällt und hat den Charakter der Peptone. Die anderen sind durch Ammonsulfat aussalzbar und unterscheiden sich durch die verschiedene Aussalzbarkeit. Aber nur derjenige, der bei Einviertelsättigung sich abscheidet, konnte in zur Untersuchung genügenden Mengen erhalten

werden. Er soll Albumose II genannt werden, der wasserunlösliche Albumose I und der peptonartige schlechtweg Pepton.

Die Produkte der Hydrolyse wurden nur teilweise quantitativ bestimmt; wir haben uns darauf beschränkt, die Glutaminsäure und das Tyrosin zu bestimmen.

Dabei hat sich ergeben, daß das Pepton etwas reicher an Glutaminsäure ist als das ursprüngliche Casein, die Albumose II etwas ärmer, bei der Albumose I ist der Prozentgehalt wieder etwas größer, doch ist der Unterschied ziemlich gering. Wesentliche Unterschiede treten im Tyrosingehalt auf. Die beiden Albumosen liefern etwas mehr Tyrosin wie das Casein, das Pepton enthält das Tyrosin überhaupt nicht.

Die Differenz im Gehalt an Glutaminsäure ist demnach sehr ähnlich jener, die bei der Gelatine beobachtet worden ist, bei welcher die schwerer aussalzbaren Albumosen und das Pepton gleichfalls mehr Glutaminsäure enthalten wie die leichter aussalzbaren.<sup>1</sup> Dieselbe Differenz wurde beim Edestin<sup>2</sup> bei alkalischer Hydrolyse gefunden, während beim Serumglobulin<sup>3</sup> ebenfalls bei alkalischer Hydrolyse aber gerade das umgekehrte zu beobachten ist, dessen Pepton überhaupt keine Glutaminsäure geliefert hat.

Analoge Ähnlichkeiten und Unterschiede gelten für den Gehalt an Tyrosin. Beim Casein ist der Übergang in das Pepton von einer Abspaltung des Tyrosins begleitet; ähnlich ist es beim Ovalbumin, das (bei alkalischer Hydrolyse) ein auffallend tyrosinarmes Pepton liefert. Und ganz dasselbe gilt beim Serumglobulin (alkalische Hydrolyse), dessen Pepton weniger Tyrosin liefert als die den Albumosen ähnliche Lysalbinsäure und die Protalbinsäure.

Beim Edestin wurde aber bei alkalischer Hydrolyse wieder das entgegengesetzte gefunden, der den Peptonen näher stehende Stoff aus Edestin enthält mehr Tyrosin wie das dem ursprünglichen Edestin näher stehende Produkt der Hydrolyse.

Da solche Ähnlichkeiten und Unterschiede auch dort auftreten, wo verschiedene Proteine in derselben Weise, also durch

<sup>1</sup> Skraup und Hummelberger, Monatshefte für Chemie, 1908, 451.

<sup>2</sup> Skraup und Woeber, Ebenda, 1909, 289.

<sup>3</sup> Skraup und Lampl, Ebenda, 1909, 363.



Alkalien oder durch Säuren hydrolysiert worden sind, ist man wohl berechtigt, sie auf Konstitutionsverhältnisse im weitesten Sinne des Wortes zurückzuführen.

Es sei auch noch hervorgehoben, daß die hier vermerkten Tatsachen erweisen, daß die von Abderhalden<sup>1</sup> und seinen Schülern konstatierte Leichtabspaltbarkeit des Tyrosins und seiner Proteine nicht so gedeutet werden kann, daß das gesamte Tyrosin in einer gleichen relativ labilen Art gebunden sei, sondern daß dieses in verschiedener Art im Proteïn-molekül verteilt ist.

Bei den Produkten der Hydrolyse des Caseins haben wir noch beobachtet, daß das Pepton die Farbenreaktion auf den Kohlenhydratrest viel stärker liefert, als die Albumosen und das Casein selber. Dasselbe ist bei anderen Proteïnen auch konstatiert worden und kann auch hier nicht anders gedeutet werden, als daß der sogenannte Kohlenhydratrest in dem Pepton stärker angehäuft ist als in den nebenher auftretenden albumoseartigen Körpern.

### Experimenteller Teil.

1 kg Casein wurde mit 6 kg etwa 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (58.5%) zirka 17 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei fast alles in Lösung ging. Der geringe Rest war nach weiterem zweitägigem Stehen im geschlossenen Gefäß verschwunden und hatte sich eine dunkelgrün gefärbte Lösung gebildet. Diese nahm merkwürdigerweise erst beim Stehen an freier Luft die blauviolette Farbe an, die man beim Lösen von Casein in Salzsäure in der Hitze oder in der Kälte beobachtet und die, wie wir beobachtet haben, wenn auch schwächer, bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Lösen von Casein in mäßig verdünnter Schwefelsäure beim Stehen an freier Luft auftritt. Die Lösung wurde auf 4 kg Eis gegossen und mit  $\text{NH}_3$  versetzt, bis die Flüssigkeit eben noch sauer reagierte. Notwendig waren etwa

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 53, 315 (1907); 46, 195 (1905); 44, 284 (1905).

6 kg  $\text{NH}_3$ . Es erfolgte Abscheidung harziger Klumpen, die durch Rühren leicht vereinigt und von denen leicht abgegossen werden konnte. Die abgeschiedene Harzmenge wog in feuchtem Zustand 1380 g (Fällung I).

Neben dieser harzigen Abscheidung schied sich ein weißes Pulver ab, das von dem Harz leicht abzuschlämmen war und scharf abgesaugt wurde. Es wog feucht 217 g. Dieses Pulver erwies sich beim Glühen als organisch, war in heißem  $\text{H}_2\text{O}$  nahezu löslich, vollständig löslich nach Zusatz von wenigen Tropfen  $\text{NH}_3$ .

Bei Vorversuchen zeigte sich, daß die harzige Fällung mit etwa der vierfachen Menge Wasser erwärmt, völlig, wenn auch trüb in Lösung geht. Diese Lösung wird in der Hitze sowohl durch einen Zusatz von Ammoniak wie von Schwefelsäure teilweise gefällt und scheidet, ohne einen Zusatz abgekühlt, wieder ein Harz ab. Die über diesem stehende Flüssigkeit wird nur noch durch Schwefelsäure, nicht aber durch Ammoniak getrübt, wohl aber wenn sie vorher erwärmt wird; beim Abkühlen erfolgt wieder Lösung. Die von dem erwähnten Harz abgegossene Lösung scheidet, partiell mit Ammonsulfat gesättigt, Niederschläge ab, welche nach der Einviertelsättigung am reichlichsten sind und bei weiterer Sättigung immer mehr abnehmen. Diese Fällungen in Wasser wieder gelöst und abermals mit Ammonsulfat partiell gefällt, lassen sich durch öftere Wiederholung des Verfahrens allmählich wieder in wasserunlösliche Fällungen und in Fraktionen verschiedener Aussalzbarekeit zerlegen.

Nach diesen Vorversuchen wurden zweimal je 500 g des feingepulverten Niederschlages I in je 5 l heißes Wasser eingetragen, gut durchgerührt, erhitzt und erkalten gelassen. Die weitere Verarbeitung geht aus beiliegender Tabelle hervor.

Es sei bemerkt, daß die einzelnen Fällungen immer wieder mit der relativ gleichen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt, bezüglich in ihr gelöst wurden.

500 g in 5 l heißem  $H_2O$  suspendiert.

Nach dem Abkühlen betrug der

unlösliche Rückstand **255 g** (51%).

Von diesem wurde abgegossen und das Filtrat

viertelgesättigt: **313 g** (63%) — Filtrat halbesättigt: **110 g**

↓  
Filtrat dreiviertelgesättigt 36 g

beim abermaligen Lösen

und Einviertelersättigung **283 g** (90·4%) — Filtrat halbesättigt

**21 g**

beim abermaligen Lösen: Filtrat halbesättigt: **6 g**

↙

unlöslich in  $H_2O$ :

**93 g** (32·9%)

bei Einviertelersättigung **150 g** (53%)

↓

beim Lösen in  $H_2O$

↙

ungelöst: **6 g** (4%) bei Einviertelersättigung

**131 g** (87%)

↓

beim Lösen in  $H_2O$

↙

ungelöst: **8 g** (6·1%) bei Einviertelersättigung

**103 g** (79%)

Die verschiedenen Halbsättigungen beider Operationen wogen nach längerem Stehen insgesamt **251 g**.

Sie wurden in  $H_2O$  gelöst und die Lösung mit  $(NH_4)_2SO_4$  einviertelgesättigt, wobei eine Abscheidung von **105 g** erfolgte.

500 g in 5 l  $H_2O$  suspendiert, erhitzt und abkühlen gelassen.

Unlöslicher Rückstand **195 g** (39%).

Von diesem wurde abgegossen und das Filtrat

viertelgesättigt: **390 g** (78%) — Filtrat halbesättigt: **100 g**

↓  
Filtrat dreiviertelgesättigt: 21 g

beim Lösen in  $H_2O$ :

↙

unlöslich: **140 g** (36%)

↘

bei Einviertelersättigung: — Filtrat halb-

**245 g** (63%) gesättigt: **25 g**

↓

beim Lösen in  $H_2O$

↙

ungelöst: **25 g** (10·5%)

↘

bei Einviertelersättigung: — Filtrat halb-

**191 g** (78%) gesättigt: **9 g**

↓

beim Lösen in  $H_2O$

↙

ungelöst: **11 g** (6%)

↘

bei Einviertelersättigung: — Filtrat halb-

**145 g** (76%) gesättigt: **3 g**

↓

beim Lösen in  $H_2O$ :

↙

unlöslich: **8 g** (6·6%)

↘

bei Einviertelersättigung: **123 g** (85%)

Das Filtrat gab bei Halbsättigung einen Niederschlag von **100 g** ↓

in  $H_2O$  gelöst und Einviertelgesättigt: **50 g** — Filtrat halbesättigt: **67 g** ✓

gelöst und Einviertelgesättigt: **35 g** ( $62\%$ ) ✓ gelöst in  $H_2O$  bei Einviertelsättigung: **6 g** ( $9\cdot1\%$ ), bei Halbsättigung **56 g** ( $83\cdot6\%$ ). ✓

Die drei durch Einviertelsättigung erhaltenen Abscheidungen von **103 g, 123 g, 105 g = 331 g** im ganzen wurden in heißem  $H_2O$  suspendiert, dabei ✓

unlöslich **41 g** (12%) ✓ bei Einviertelsättigung: **210 g** ( $63\%$ ) ✓

↓ beim Lösen in  $H_2O$  ✓

in der Hitze unlöslich: **20 g** ( $9\cdot5\%$ ) ✓ bei Einviertelsättigung: **150 g** ( $71\%$ ) ✓

✓ beim Lösen in  $H_2O$ : ✓

unlöslich: **1 g** ( $0\cdot6\%$ ) ✓ bei Einviertelsättigung: **141 g** ( $94\%$ ). ✓

Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, daß aus dem Harz sich allmählich Fraktionen gewinnen lassen, die sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser, beziehlich verschiedene Fällbarkeit durch Ammonsulfat unterscheiden und daß diese Fraktionen durch Wiederholung des Verfahrens sich auch ziemlich annähernd trennen lassen.

Die in Wasser schwer löslichen Fraktionen treten beim Wiederauflösen der Ammonsulfatniederschläge anfangs merklich, später stark vermindert auf. Von den Ammonsulfatfällungen verminderte sich die durch Halbsättigung erhaltene schließlich so sehr, daß ihre Menge für eine weitere Untersuchung nicht hinreichte. Es wurde deshalb nur die Fällung durch Einviertelsättigung weiter untersucht und auch noch die durch Ammonsulfat nicht aussalzbaren peptonartigen Fraktionen. Diese letzteren wurden aus den Filtraten der



Halbsättigung dadurch erhalten, daß diese konzentriert wurden, so lange sich noch harzige Massen abschieden und nach Entfernung des Ammonsulfates (vermittels Alkohol) von niederen Spaltungsprodukten durch Dialyse gewonnen.

Um nicht unnötigerweise neue Namen einzuführen, wollen wir die in Wasser unlösliche Fraktion Albumose 1, den Hauptbestandteil der Einviertelsättigung Albumose 2 nennen, die durch Ammonsulfat nicht fällbare Fraktion schlechtweg Pepton.

Von der Albumose 1 wurde zunächst der beim Lösen des ursprünglichen Harzes sofort als unlöslich abgeschiedene Teil verarbeitet: 265 g wurden wiederholt unter Wasser am Wasserbad umgeschmolzen. Nach dem Erkalten konnte das Waschwasser leicht abgegossen werden. Nach zwölfmaligem Auswaschen waren in die Waschwässer 54 g Trockensubstanz übergegangen. Ungelöst waren 159 g, feucht gewogen. Daraus geht hervor, daß die ursprünglichen 265 g sehr viel Wasser enthielten, von welchem beim Umschmelzen recht viel abgegeben wurde. Selbst nach zirka 14maligem Auswaschen war die Reaktion auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch sehr stark.

Da sich zeigte, daß die Substanz in etwa 50prozentigem Alkohol in der Hitze größtenteils löslich ist und durch Wasser wieder gefällt wird, wurde versucht, auf Grund dieses Verhaltens die anhängenden Sulfate zu entfernen. In der Tat gelang dieses nach öfterem Umfällen, doch waren schließlich noch immer Spuren von Schwefelsäure nachzuweisen.

Die mehrfach ausgefällte, im Vakuum getrocknete Substanz wog schließlich nur 44 g.

Die Fällungen durch Ammonsulfat, die in dem Filtrat der Albumose I entstehen, lösen sich in Wasser nicht völlig auf und ist dieses insbesondere bei den anfänglichen Fällungen besonders zu bemerken. Diese Abscheidungen wurden als Albumose I betrachtet und wie diese weiter behandelt.

Sie verlor beim Umschmelzen mit Wasser und Ausfällen aus der verdünnt alkoholischen Lösung aber viel mehr an Gewicht als die ursprünglich unlöslich gebliebene. Es wurden schließlich 27 g im Vakuum getrocknete Substanz erhalten.

Die durch Einviertelsättigung erhaltene harzige Abscheidung Albumose II, deren Menge nach zahlreichen Umfällungen schließlich 141 g, feucht gewogen, betrug, wurde in zirka 2 l heißem  $H_2O$  gelöst, mit wenig überschüssigem  $Ba(OH)_2$  die Schwefelsäure ausgefällt, der überschüssige Baryt durch  $CO_2$  entfernt, das Filtrat eingedampft. Der Rückstand betrug 33.5 g und enthielt nach einer Trockenbestimmung (Vakuum) 26.71 g Trockensubstanz.

Die nach den Halbsättigungen erhaltenen Flüssigkeiten wurden konzentriert bis Ammonsulfat auskristallisierte, neben welchem sich Harze abschieden. Sobald bei weiterer Konzentration diese Harzabscheidung ausblieb, wurde das  $(NH_4)_2SO_4$  mit Alkohol, dem etwas  $NH_3$  zur leichteren Lösung der organischen Substanz zugesetzt war, abgeschieden. Das alkoholische Filtrat hinterließ eingedampft 201 g.

Versuche, die Hauptmenge der dem Pepton zweifellos beigemischten Aminosäuren in Form ihrer Kupfersalze durch fraktionierte Fällung mit Alkohol abzutrennen, gaben kein Resultat.

Infolgedessen wurde die zehnprozentige Lösung des Peptons in  $H_2O$  der Dialyse unterworfen, wodurch gleichzeitig völlige Entfernung des anhaftenden Ammonsulfats erzielt wurde. Das Dialysierwasser wurde das erstemal nach 2 Tagen, späterhin immer nach 24 Stunden abgelassen. Sein Volumen und die durch Dialyse weggeführten Mengen gehen aus folgender Tabelle hervor.

Das Dialysierwasser wurde abgelassen nach:	Volumen in Kubikzentimetern	Gewicht des Rückstandes
1 Stunde	3300	70 g
2 Stunden	4400	33
3 „	4970	16
4 „	5300	9
5 „	5760	5
6 „	6170	2
7 „	6200	ca. 1
Summe:		136 g

Nach der achten Dialyse zeigte das abgelassene Wasser keine Reaktion auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehr; infolgedessen wurde die Dialyse unterbrochen und der Inhalt der Dialysierschläuche auf dem Wasserbad eingedunstet.

Die Menge lufttrockenes Pepton betrug  $19\text{ g} = 13.18\text{ g}$  Trockensubstanz. Beim Lösen in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und Versetzen mit gesättigter Ammonsulfatlösung entstand nur eine leichte Trübung.

Die nun folgenden Operationen, wie Hydrolyse, Abscheidung des Glutaminsäurechlorhydrats, Bestimmung des Tyrosins wurden bei Albumose I und II, bei dem Pepton und vergleichsweise bei dem Casein selbst in gleicher Weise durchgeführt und möglichst gleichmäßiges Arbeiten angestrebt. Wir geben deshalb bloß die Verhältnisse für die Albumose II an.

30 g der obigen Trockensubstanz (im Vakuum von Wasser befreit) wurden fein gepulvert und mit der sechsfachen Menge konzentrierter  $\text{HCl}$  8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das hydrolysierte Produkt wurde sehr stark eingedampft, mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen, etwas  $\text{PbCO}_3$  zugefügt und dann so viel Zinnchlorür zugesetzt, bis beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  und folgender Filtration eine möglichst starke Entfärbung erzielt wurde. Dieses Filtrat wurde dann bis auf zirka  $70\text{ cm}^3$  eingedampft, in der Kälte  $\text{HCl}$  bis zur Sättigung eingeleitet, mit wenig Glutaminsäurechlorhydrat geimpft und dann in der Kälte sich selbst überlassen. Nach achttägigem Stehen wurden die entstandenen Krystalle von Glutaminsäurechlorhydrat auf Asbest abgenutscht und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen.

Ihre Menge betrug  $5.06\text{ g} = 18.9\%$  rohes Glutaminsäurechlorhydrat. Diese Rohkrystalle wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Zusatz von wenig konzentrierter  $\text{HCl}$  bis zur starken Krystallisation eingedampft. Die Ausbeute betrug dann  $2.86\text{ g} = 10.70\%$ .

Die Mutterlauge krystallisierte abermals; die abgenutschten und mit absolutem Alkohol gewaschenen Krystalle wogen  $0.18\text{ g} = 0.67\%$ .

Das Glutaminsäurechlorhydrat der ersten Krystallisation ( $2.86\text{ g}$ ) wurde zur Analyse nochmals umkrystallisiert.



0.2411 g Substanz gaben 0.1893 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl. ....	19.41	19.30

Zur Bestimmung des Tyrosins wurde das von dem rohen Glutaminsäurechlorhydrat befreite Filtrat durch Eindampfen möglichst von HCl befreit, dann mit  $H_2O$  auf zirka  $\frac{1}{2}$  l aufgefüllt und mit Silberoxyd, das auf  $\frac{1}{1000000}$  ausgewaschen war, möglichst genau in der Hitze entchlort. Vom AgCl wurde filtriert, der Niederschlag mit heißem  $H_2O$  wiederholt ausgewaschen. Eventuell vorhandene Silbersalze wurden im Filtrat durch  $H_2S$  zersetzt, filtriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und das Filtrat konzentriert. Der dabei sich ausscheidende S wurde durch Filtration entfernt. Bei stärkerem Konzentrieren fand Abscheidung von Krystallen statt, die sich unter dem Mikroskop als Tyrosin erwiesen. Die weitere Isolierung des Tyrosins erfolgte durch fraktionierte Krystallisation der Mutterlauge; die Reinheit der einzelnen Fraktionen wurde durch die Reaktion mit Millon's Reagens und durch das Mikroskop festgestellt. Diejenigen Fraktionen, bei denen durch fraktioniertes Krystallisieren eine Trennung des Tyrosins vom Leucin nicht mehrmöglich war, wurden mit Eisessig behandelt. Die betreffende Krystallisation wurde dabei als reines Leucin in Rechnung gezogen und mit der 150fachen Menge Eisessig erhitzt, wobei das Leucin in Lösung geht. Nach dem Erkalten wurde von den ungelöst gebliebenen Krystallen abgenutscht. Sie erwiesen sich als nahezu reines Tyrosin. Sie wurden nochmals in  $H_2O$  gelöst und stark konzentriert. Auf diese Weise wurde für die Einviertelsättigung ein Tyrosingehalt von 4.53% gefunden. In folgender Tabelle sind die eingehaltenen Bedingungen ersichtlich.



### Bestimmung des Tyrosins in dem Niederschlag der Albumose II.

Beim Konzentrieren der Lösung Abscheidung von Krystallen:

I. 2·45 g, starke Reaktion auf Millon's Reagens. —————→ gelöst in viel heißem H<sub>2</sub>O, beim Konzentrieren:

↓

Mutterlauge konzentriert:

II.: 3 g, sehr schwache Reaktion, unter dem Mikroskop kein

↓

III. 1·89 g, äußerst schwache Reaktion.

α I.: 1 g, Reaktion sehr stark, reines Tyrosin.

↓

α II.: 0·33 g, Reaktion sehr stark, durchsetzt mit Leucin.

α III.: 0·15 » » stark, » » »

α IV.: 0·33 » » schwach, kein Tyrosin mehr.

α V.: 0·10 » » » » »

α VI.: 0·11 » » » » »

α VII.: 0·23 » » » » »

Fraktion α II. und α III. wurden in 72 g Eisessig suspendiert und erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, ungelöst waren 0·26 g. Diese wurden in H<sub>2</sub>O gelöst und eingedampft bis zur starken Krystallisation. Die Menge der Krystalle: 0·21, unter dem Mikroskop reines Tyrosin. Also Gesamtmenge  $1·21 = 4·53\%$  Tyrosin.

### Albumose I.

Von den 44 g der von Anfang an unlöslichen Albumose I und den 27 g der bei den weiteren Umfällungen unlöslich gebliebenen Albumose I wurden 33 g = 30·94 g Trockensubstanz zur Hydrolyse verwendet, und zwar waren diese 33 g gemischt im Verhältnis beider Anteile 44 : 27.

Wir haben auch hier die bei der Gewinnung des Tyrosins eingehaltenen Bedingungen in einer Tabelle zusammengestellt.

## Tyrosingehalt der unlöslichen Albumose I.

Beim Konzentrieren der Lösung Abscheidung von Krystallen:

I.: 1·79 g, starke Reaktion. —————→ Krystalle in H<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung konzentriert:

α I.: 1·21 g reines Tyrosin.

↓

α II.: 0·19 g, Reaktion stark.

α III.: 0·08 » »

α IV.: 0·03 » »

II.: 3·10 g, ziemlich starke Reaktion. —————→ Krystalle gelöst in H<sub>2</sub>O und die Lösung konzentriert:

β I.: 0·47 g, Reaktion stark, unter dem Mikroskop vorwiegend Leucin.

β II.: 0·32 » » ziemlich stark, unter dem Mikroskop nur noch sehr wenig Tyrosin.

β III.: 0·45 » » äußerst schwach, kein Tyrosin bemerkbar.

III. 1·95 g, Reaktion äußerst schwach.

α II., α III., α IV, β I, β II. wurden vereinigt und in 162 g Eisessig suspendiert, erhitzt und erkalten lassen. Unlöslich blieben 0·22 g. Diese wurden in H<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung stark konzentriert. Die Menge der abgeschiedenen Krystalle war 0·19 g. Sie waren nahezu reines Tyrosin; im ganzen also in der unlöslichen Albumose enthalten:  $1\ 40\ g = 4\ 52\ %$  Tyrosin.

Zur Hydrolyse des Peptons wurden 14 g = 13·18% vakuumtrockener Substanz verwendet.

Merkwürdigerweise war bei dem Pepton Tyrosin nicht wahrnehmbar. Die Reaktion mit Millon's Reagens gab äußerst schwache Rotfärbung, unter dem Mikroskop war kein Tyrosin zu finden.

Die beim Konzentrieren des Filtrates zunächst abgeschiedenen Krystalle lösten sich beim Waschen auf der Nutsche leicht in wenig Wasser, konnten also kein Tyrosin sein.

Da möglicherweise beim Entchlören das Tyrosin als Silbersalz ausgefallen sein konnte, wurden die AgCl-Niederschläge in  $H_2O$  suspendiert, erhitzt und  $H_2S$  eingeleitet. Das gelbgefärbte Filtrat wurde konzentriert. Nach dem Trocknen im Vakuum betrug der Rückstand 1.43 g.

Der Niederschlag von  $Ag_2S$  wurde abermals in heißem  $H_2O$  suspendiert und nochmals mit  $H_2S$  zerlegt, doch enthielt das Filtrat keine organische Substanz mehr.

Der verhältnismäßig große Rückstand von 1.43 g wurde in zirka 300  $cm^3$   $H_2O$  gelöst und in der Hitze mit Silberoxyd entchlort, so daß die Flüssigkeit eben noch Reaktion auf HCl gab. Dann wurde wiederholt filtriert und konzentriert. Auch hier waren die abgeschiedenen Krystalle weder unter dem Mikroskop als Tyrosin zu erkennen, noch gaben sie mit Millon's Reagens eine Rotfärbung, so daß also in dem Pepton Tyrosin nur in äußerst geringen Spuren vorhanden sein kann.

Vergleichsweise wurde zum Schluß das Ausgangsmaterial, Casein, in gleicher Weise wie die Albumosen und das Pepton verarbeitet. Es wurden hierzu 33 g Casein = 29.47 g Trockensubstanz verwendet.

#### Tyrosingehalt beim Casein.

Beim Konzentrieren des Filtrates:

I.: Krystallisiert 1.65 g, —————→ in $H_2O$ gelöst und konzentriert:	
wenig mit Leucin durchsetzt.	$\alpha$ I.: 1.13 g, reines Tyrosin.
↓	↓
II.: 0.26 g, Reaktion schwach,	$\alpha$ II.: 0.09 g, nahezu reines
unter dem Mikroskop kein	Tyrosin.
↓ Tyrosin wahrnehmbar.	↓
III.: 0.6 g, kein Tyrosin.	$\alpha$ III.: 0.06 g, kein Tyrosin mehr.

Fraktion  $\alpha$  II. und  $\alpha$  III. wurden in 48 g Eisessig suspendiert, sie lösten sich leicht schon in der Kälte, konnten also kein Tyrosin mehr enthalten. Gesamtgehalt an Tyrosin = 1.22 g = 4.14% Tyrosin. (Der Tyrosingehalt des Caseins ist im Cohnheim'schen Lehrbuch mit 4.5% angegeben.)

In folgender Tabelle haben wir tabellarisch die Menge der einzelnen Krystallisationen von salzsaurer Glutaminsäure aus Casein, Albumose I und II sowie dem Pepton zusammengestellt.

	Durch Einviertel- sättigung erhaltene Albumose II	In H <sub>2</sub> O unlösliche Albumose I	Pepton	Casein
<b>Prozentgehalt an Glutaminsäurechlorhydrat.</b>				
Rohes Glutamin- säurechlorhydrat.	18·9 %	28·11 %	25·49 %	25·11 %
Einmal aus H <sub>2</sub> O umkrystallisiert ..	10·70	16·87	18·9	15·10
Krystalle aus deren Mutterlauge .....	0·67	0·86	1·44	3·56
<b>Gehalt an Tyrosin.</b>				
	4·53	4·52	—	4·14

Die Cl-Bestimmungen wurden in dem zweimal aus H<sub>2</sub>O umkrystallisierten Glutaminsäurechlorhydrat vorgenommen:

Albumose II.: 0·2411 g Substanz gaben 0·1893 g AgCl = 19·41 %	} Berechnet: 19·30 %
Albumose I.: 0·1812 „ „ „ 0·1423 „ „ = 19·42 „	
Pepton:..... 0·2200 „ „ „ 0·1706 „ „ = 19·18 „	
Casein:..... Hier wurde der Cl-Gehalt bestimmt in der Krystallisation, die aus den einmal umkrystallisierten Mutterlaugenkrystallen erhalten wurde: 0·2230 g Substanz gaben 0·1765 g AgCl = 19·57 %	

Zur Ausführung der Farbenreaktionen wurden im allgemeinen fünfprozentige Lösungen verwendet. Die Substanz wurde mit H<sub>2</sub>O und der eben notwendigen Menge KOH in Lösung gebracht.

Die braun gefärbte Lösung des Peptons wurde vorher mit Zinnchlorür und H<sub>2</sub>S in bekannter Weise nahezu entfärbt, filtriert, der H<sub>2</sub>S verjagt und dann die Farbenreaktionen vorgenommen.



Lösung:	Reaktion:	Casein:	Unlösliche Albumose:	Einviertel-sättigung:	Pepton:
5%	Millon'sche	Starke Rotfärbung	Braunfärbung	Starke Rotfärbung	Rotfärbung (schwächer wie die übrigen)
		ungefähr gleich stark			
1%	Millon'sche	Rotfärbung	Rotfärbung	Rotfärbung	Rotfärbung (schwächer)
		nahezu gleich stark			
5%	Glyoxylsäure	violett	violett	violett	schwach rötlichgelb
		fast gleich starke Färbung		(stärker als die beiden ersten)	
5%	Biuret	schwach violett (Farbton verschieden von den drei folgenden)	schwach rotviolett	schwach rotviolett (etwas stärker als die vorhergehende)	schwach rosa
5%	$\alpha$ -Naphtol	rotbraun	rotbraun	sehr schwache Bräunung	stark violett
		nahezu gleich stark			
5%	Thymol	rot	rotbraun	schwach braunrot	Rotfärbung (bedeutend stärker wie die vorhergehenden).
		etwas stärker als die folgende Einviertel-sättigung			



# Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt in saurer und alkalischer Lösung bei verschiedenen Tempe- raturen

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

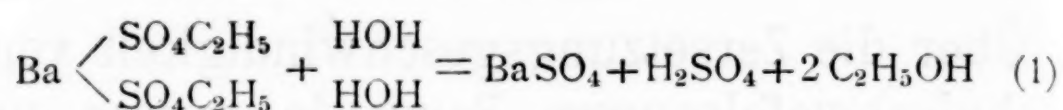
(Mit 2 Textfiguren.)

Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.

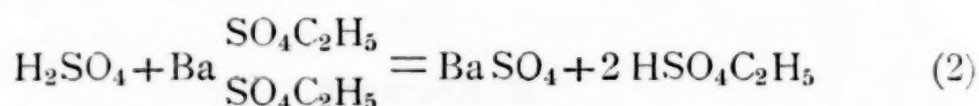
## I. Teil: Versuche in von vorneherein neutraler und saurer Lösung bei 55 und 66°.

Die Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt wurde in der Weise verfolgt, daß Lösungen verwendet wurden, von denen je 20  $cm^3$  1·234 g äthylschwefelsauren Baryt in 20  $cm^3$  Wasser, oder in 0·5  $n$  HCl, beziehungsweise 1·0  $n$  HCl gelöst enthielten. Das Salz war aus einer mit  $BaCO_3$  neutralisierten Mischung von Alkohol und Schwefelsäure durch Krystallisation der geklärten und abdekantierten Lösung in reinem Zustande erhalten worden. Je 20  $cm^3$  oben erwähnter Lösungen wurden nun in gut verschlossenen Glasfläschchen im Thermostaten, bei konstanter Temperatur von 66°, beziehungsweise 55° stehen gelassen und in verschiedenen Zeitintervallen die Menge des abgeschiedenen Bariumsulfates durch Wägung bestimmt. Tabelle I und II geben die so erhaltenen Versuchsdaten wieder. Die maximale Menge  $BaSO_4$ , die sich zu Ende der vollständigen Zersetzung des Salzes abschied, betrug, da die Anfangskonzentration stets die gleiche war, in allen Fällen 0·744 g, oder in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  mol. Lösung 32·6  $cm^3$ .

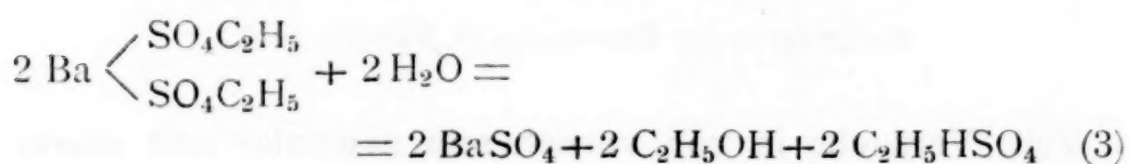
Beim Versuche, die Reaktion der Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt zu formulieren, sieht man, daß dieselbe eine relativ stark verwickelte ist. Einmal erfolgt der Zerfall durch Verseifung des Estersalzes nach:



Diese Reaktion erfolgt mit zeitlich meßbarer Geschwindigkeit. Die hierbei gebildete Schwefelsäure reagiert aber momentan mit einem Mol vorhandener Äthylschwefelsäure nach:



unter Bildung eines weiteren Mol  $\text{BaSO}_4$  und 2 Mol Äthylschwefelsäure. In Summa können wir also die Zersetzung des äthylschwefelsauren Baryts formulieren:

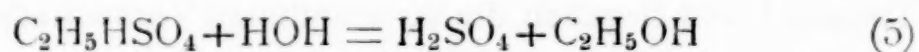


Ist  $x$  die molekulare Menge des zur Zeit  $t$  zersetzten Salzes, die natürlich äquivalent ist gebildetem  $\text{BaSO}_4$  und freier Äthylschwefelsäure,  $a$  die Anfangskonzentration des Bariumsalzes, würde zunächst gelten:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \quad (4)$$

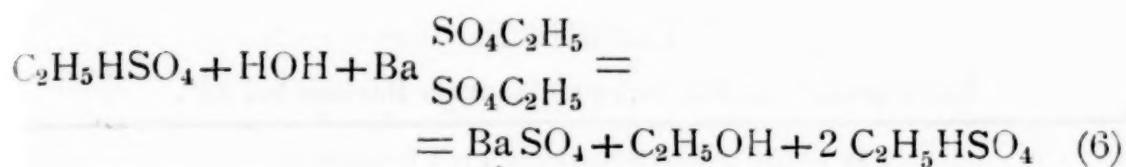
eine einfache Reaktion erster Ordnung.

Nun läuft aber nebenher eine weitere Reaktion, die Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt, also Abscheidung einer weiteren Menge von  $\text{BaSO}_4$ ,  $y$ , bewirkt. Es zerfällt nämlich Äthylschwefelsäure proportional ihrer Konzentration nach:



Die freiwerdende Schwefelsäure reagiert nach Gleichung 2 unter Bildung von 2 Mol freier Äthylschwefelsäure, so daß wir letzteren Vorgang formulieren können:





Ist die zur Zeit  $t$  umgesetzte Menge Äthylschwefelsäure  $y$ , gilt die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dy}{dt} = k'(x - y + 2y) = k'(x + y) \quad (7)$$

d. i. durch die Reaktion wird die Anfangskonzentration der Äthylschwefelsäure vermehrt. Diese Reaktion ist aber eine Reaktion, die durch H-Ionen, einmal die durch die Reaktion gebildeten von der Konzentration  $(x + y)$ , zum zweiten eventuell die zu Beginn der Reaktion vorhandene aus der HCl stammenden H-Ionen von der Konzentration  $C$ , katalytisch beschleunigt wird.

Tabelle I.  
Zersetzung von äthylschwefelsaurem Barium bei 66°.

Je 1·236 g äthylschwefelsaures Barium in								
20 cm <sup>3</sup> Wasser			20 cm <sup>3</sup> 0·5 normale HCl			20 cm <sup>3</sup> 1·0 normale HCl		
Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO <sub>4</sub> in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO <sub>4</sub> in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO <sub>4</sub> in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes
00	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0
82	0·016	0·7	1440	0·255	10·9	1245	0·435	18·6
125	0·035	1·5	2880	0·460	20·2	2685	0·714	30·6
240	0·045	1·9	4320	0·603	25·8	5565	0·722	30·9
298	0·065	2·8	5760	0·617	26·4	∞	0·744	32·6
431	0·086	3·7	11520	0·674	28·9			
625	0·131	5·6	∞	0·744	32·6			
790	0·184	7·9						
1253	0·274	11·6						
2713	0·522	22·4						
3180	0·614	26·3						
4300	0·721	30·9						
∞	0·744	32·6						

Tabelle II.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Barium bei 55°.

Je 1·236 g äthylschwefelsaures Barium in								
20 cm <sup>3</sup> Wasser			20 cm <sup>3</sup> 0·5 normale HCl			10 cm <sup>3</sup> Wasser		
Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO <sub>4</sub> in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO <sub>4</sub> in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO <sub>4</sub> in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes
0·0	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0
1481	0·086	3·7	1481	0·046	2·0	1481	0·007	0·3
2905	0·205	8·8	2905	0·095	4·1	2905	0·018	0·8
∞	0·744	32·6	∞	0·744	32·6	8665	0·061	2·6
						∞	0·744	32·6

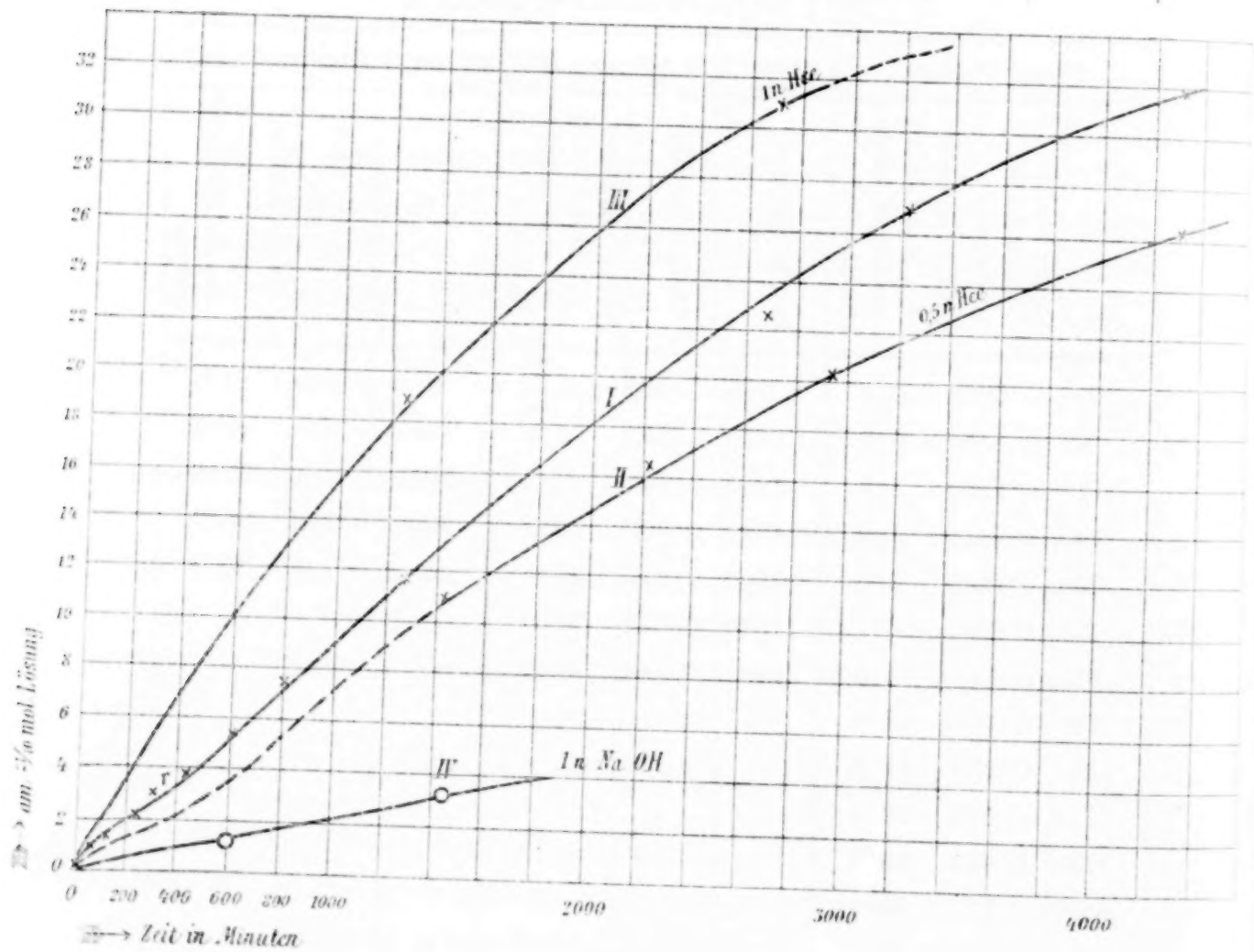


Fig. 1.

Wir müssen dieselbe also formulieren:

$$\frac{dy}{dt} = k'_1 + k'_2(x+y+C)(x+y) \quad (8)$$

Nachdem also zur Zeit  $t$  von der anfänglich vorhandenen Menge  $a$  nicht nur  $x$  sondern auch die Menge  $y$  umgesetzt ist, muß die Differentialgleichung 4 geändert werden in

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x-y) \quad (4a)$$

das, was bei Wägung des abgeschiedenen Bariumsulfates gemessen wird, ist die Summe

$$\frac{dx+dy}{dt} = \frac{du}{dt}$$

Trägt man nun die abgeschiedenen Mengen  $\text{BaSO}_4$   $u$  in Kubikzentimeter  $1/10$  molarer Lösung in der Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man in Fig. 1

die Kurven I für 0.162 Mol Lösung in Wasser,  
 »    »    II » 0.162    »    »    » 0.5 normaler HCl,  
 »    »    III » 0.162    »    »    » 1.0 normaler HCl.

Die Kurve I zeigt nun einen Verlauf, wie er ohne weiteres verständlich ist. Sie zeigt einen Wendepunkt, der durch den Verlauf der Differentialgleichung 8, den einer autokatalytischen Reaktion, bedingt ist und natürlich auch bei Superposition der Werte von  $x$  noch in der Kurve der Totalgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt aber die Kurve II beim Vergleich mit Kurve I und Kurve III. Würde, wie zunächst angenommen, die Reaktion der Gleichung 3 durch H-Ionen gar nicht beeinflusst werden, müßte die Totalreaktionsgeschwindigkeit mit steigender anfänglicher HCl Konzentration stetig zunehmen. Um so mehr müßte dies der Fall sein, wenn auch die Reaktion der Gleichung 3, wie von vorneherein anzunehmen wäre, durch H-Ionen katalytisch beschleunigt würde, d. h., es müßte Kurve II zwischen I und III zu liegen kommen. Wie man aus Fig. 1 sieht, ist dies nicht der Fall. Die Geschwindigkeit

der Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt nimmt bei kleinen anfänglichen Säurezusätzen ab und erst bei größeren Zusätzen zu.

Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre nur durch die Annahme zu finden, daß die Teilreaktion, wie sie durch Gleichung 3 dargestellt ist, durch H-Ionen katalytisch verzögert wird.

Die Gleichung 4 a wäre also zu ändern in:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k_2(x+y+C)(a-x-y) \quad (4b)$$

Bei kleineren Säurezusätzen superponiert der verzögernde Einfluß der Teilreaktion, die durch Gleichung 4 b ausgedrückt ist, bei größeren Säurezusätzen der beschleunigende Einfluß auf die Gleichung 8 entsprechende Teilreaktion, so daß die Totalreaktion

$$\frac{du}{dt} = k_1 - k_2(x+y+C)(a-x-y) + k'_1 + k'_2(x+y+C)(x+y) \quad (9)$$

bei kleineren Säurezusätzen weniger rasch, bei größeren rascher verläuft als ohne Säurezusatz.

Die katalytische Verzögerung wird besonders bei geringen anfänglichen Zusätzen von Säure zu beobachten sein. Sehr gut dokumentieren selbe die Versuche bei 55° der Tabelle II, welche in Fig. 2 graphisch dargestellt sind. Kurve I, Fig. 2 stellt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalles von äthylschwefelsaurem Baryt in 0·162 normaler wässriger Lösung dar. Kurve II dieselbe in einer Lösung, die in bezug auf Salzsäure 0·5 normal war. Im Einklang steht ferner mit der Annahme katalytischer Verzögerung der Teilreaktion der Gleichung 3 die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in einer wässrigen Lösung des Salzes von doppelter Konzentration 0·326 molar, gegenüber einer 0·163 molaren beim anfänglichen Verlauf der Reaktion bedeutend geringer ist. Die sich beim Zerfall bildenden H-Ionen, die hier in doppelter Konzentration auftreten, wirken in erster Linie verzögernd auf die Teilreaktion 3. Die in Gleichung 9 gegebene Totalgeschwindigkeit der untersuchten Reaktionen läßt sich in ihrer komplizierten Form nicht ohne weiteres nach gewöhnlichen



Methoden integrieren. Die Auswertung der Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  ist nicht ohne weiteres möglich, obschon die Teilgeschwindigkeitskonstanten  $k'_1$  und  $k'_2$  nach früheren Untersuchungen bekannt sind.<sup>1</sup>

Gleichwohl kann als Resultat vorliegender Untersuchungen hervorgehoben werden, daß vermutlich die Zerfallsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt als solche durch H-Ionen katalytisch verzögert wird. Der raschere Zerfall tritt nur bei

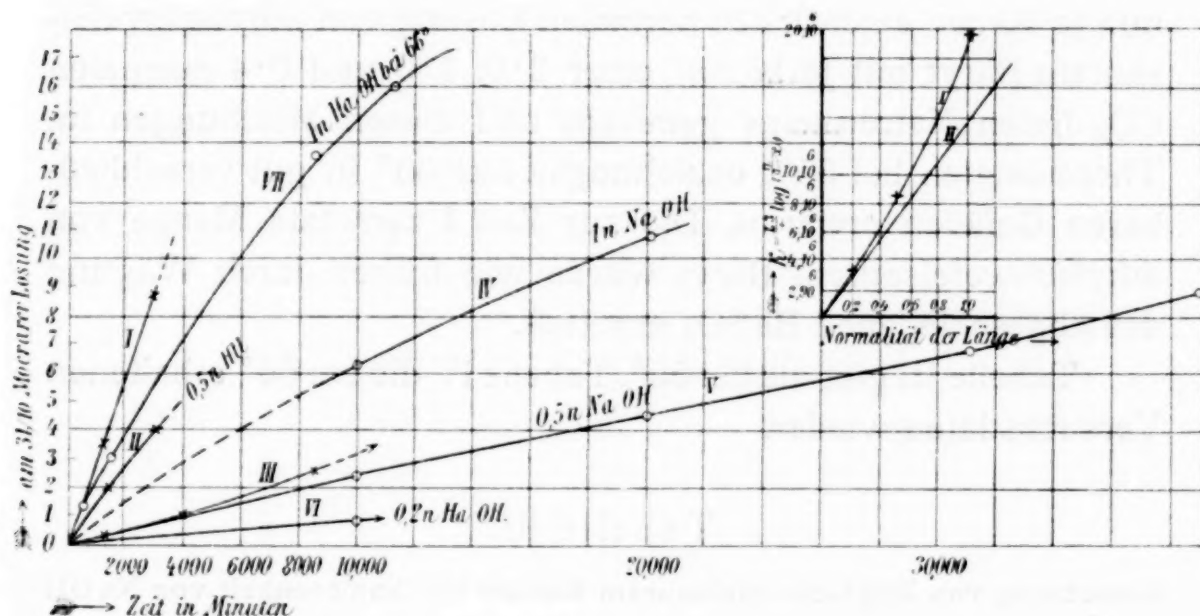


Fig. 2.

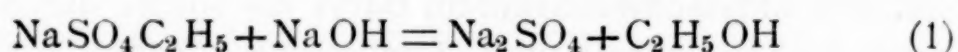
größeren Säuremengen hervor und ist durch sekundären Zerfall der gebildeten Äthylschwefelsäure, der seinerseits durch H-Ionen katalytisch beschleunigt wird, bedingt.

## II. Teil: Versuche in alkalischer Lösung bei 55 und 66°.

Da beim Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt in alkalischer Lösung gegenüber dem Zerfall in anfangs neutraler, beziehungsweise saurer Lösung als Reaktionsprodukt äthylschwefelsaures Natrium statt freier Äthylschwefelsäure auftritt, wurden zunächst Versuche über den Zerfall von Äthylschwefelsaurem Na in alkalischer Lösung angestellt. Zu diesem Zwecke wurden je  $25\text{ cm}^3$  0.35 normaler NaOH-Lösung mit  $25\text{ cm}^3$

<sup>1</sup> Wiener Sitz. Ber. 119 17. Februar, 1910.

0·35 normaler Lösung in einzelnen, ausgedämpften, gut verschließbaren Glasgefäßen gemischt und in Thermostaten bei 66° längere Zeit stehen gelassen. Titration nach verschiedenen Zeitintervallen ergab, daß sich der Titer der Lösung innerhalb von acht Tagen = 21·041 Minuten nicht geändert hatte, d. h. die Reaktion



verläuft mit unmeßbar langsamer Geschwindigkeit. Es wurden nun je 10  $\text{cm}^3$  einer 0·326 normalen Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt mit je 10  $\text{cm}^3$  einer 2·0, 1·0 und 0·4 normalen  $\text{CO}_2$  freien Natronlauge gemischt und diesen Mischungen im Thermostaten bei 55°, beziehungsweise 66° in gut verschließbaren Gefäßen erwärmt. Die zur Zeit  $t$  zersetzte Menge von äthylschwefelsaurem Baryt wurde wie früher durch Wägung des abgeschiedenen  $\text{BaSO}_4$  ermittelt.

Tabelle III gibt die bei 55°, Tabelle IV die bei 66° erhaltenen Versuchsdaten wieder.

Tabelle III.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Barium bei Anwesenheit von NaOH bei 55°.

Je 1·234 g äthylschwefelsaures Barium:

Zeit in Minuten	Abgeschiedenes $\text{BaSO}_4$ in Gramm	Abgeschiedenes Salz in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ Mol $\text{SO}_4$ $x$	Für Zeit $t$ nicht eingerechnete Menge $a-x$	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$
In 20 $\text{cm}^3$ 1 normale NaOH				
00	0·000	0·0	32·6	—
10020	0·146	6·3	26·3	$21.4 \cdot 10^{-6}$
20340	0·249	10·7	21·9	$20.0 \cdot 10^{-6}$
$\infty$	0·744	32·6	0·0	—

Zeit in Minuten	Abgeschiedenes $\text{BaSO}_4$ in Gramm	Abgeschiedenes Salz in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ Mol $\text{SO}_4$ $x$	Für Zeit $t$ nicht eingerechnete Menge $a-x$	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$
In 20 $\text{cm}^3$ 0.5 normale Na OH				
—	0.000	0.0	32.6	—
10020	0.062	2.7	29.9	$8.5 \cdot 10^{-6}$
20340	0.110	4.7	27.9	$7.6 \cdot 10^{-6}$
29040	0.163	7.0	25.6	$8.3 \cdot 10^{-6}$
39120	0.210	9.0	23.6	$8.3 \cdot 10^{-6}$
$\infty$	0.744	32.6	0.0	—
In 20 $\text{cm}^3$ 0.4 normale Na OH				
—	0.000	0.0	32.6	—
10020	0.021	0.9	31.7	$2.8 \cdot 10^{-6}$
$\infty$	0.744	32.6	0.0	—

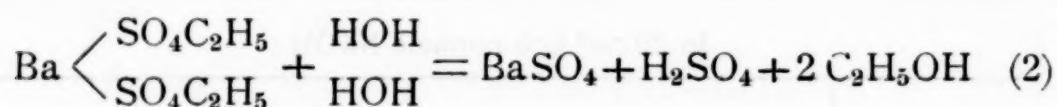
Tabelle IV.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt bei Anwesenheit von Na OH bei 66°.

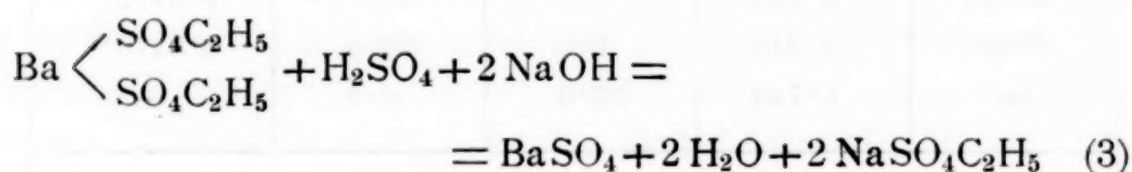
Je 1.234 g äthylschwefelsaures Baryt

Zeit in Minuten	Abgeschiedenes $\text{BaSO}_4$ in Gramm	Abgeschiedenes Salz in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ Mol $\text{SO}_4$ $x$	Für Zeit $t$ nicht eingerechnete Menge $a-x$	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$
In 20 $\text{cm}^3$ 1.0 normale Na OH				
—	0.000	0.0	32.6	—
600	0.032	1.4	31.2	$74 \cdot 10^{-6}$
1440	0.074	3.2	29.4	$72 \cdot 10^{-6}$
8310	0.319	13.7	18.9	$66 \cdot 10^{-6}$
10690	0.371	15.9	16.7	$60 \cdot 10^{-6}$
$\infty$	0.744	32.6	0.0	—

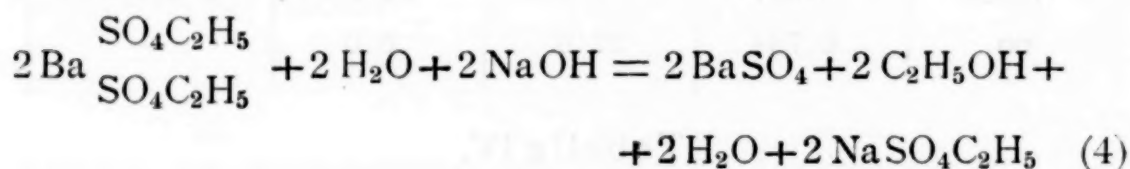
In Analogie mit obiger Reaktion (Gleichung 1) ist anzunehmen, daß auch der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt in alkalischer Lösung nicht durch Reaktion mit NaOH, also Verseifung durch OH-Ionen, sondern durch dieselbe Reaktion wie in saurer Lösung, also nach:



erfolgt. Die gebildete  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert mit einem zweiten Mol äthylschwefelsauren Baryt bei Anwesenheit von NaOH nach:



Das nach verschiedenen Zeiten abgeschiedene  $\text{BaSO}_4$  rührt daher hauptsächlich nur von der Reaktion



her und nicht außerdem vom sekundären Zerfall des äthylschwefelsauren Natriums. Der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt muß daher in alkalischer Lösung wesentlich langsamer sein, wie ja auch bekannt ist, als in saurer Lösung, wo noch sekundärer Zerfall des Salzes durch die nebenher zerfallende, durch die Reaktion gebildete Äthylschwefelsäure hinzukommt. Die bei  $66^\circ$  in 1·0 normaler NaOH (Tabelle IV) sind in Fig. 1 als Kurve IV, in Fig. 2 als Kurve VII eingetragen, die bei  $55^\circ$  erhaltenen Versuche in 1·0 normaler, 0·5 normaler und 0·2 normaler NaOH als Kurven IV, V und VI in Fig. 2. Man sieht, daß einmal, wie erwähnt, *ceteris paribus* die Reaktionsgeschwindigkeit stets kleiner ist als in anfangs neutraler Lösung (Kurven I in Fig. 1 und 2). Beim Vergleich der Kurven IV, V und VI der Fig. 2 sieht man ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in grober Annäherung proportional der Konzentration der Natronlauge zunimmt. Ich bin geneigt, dies in



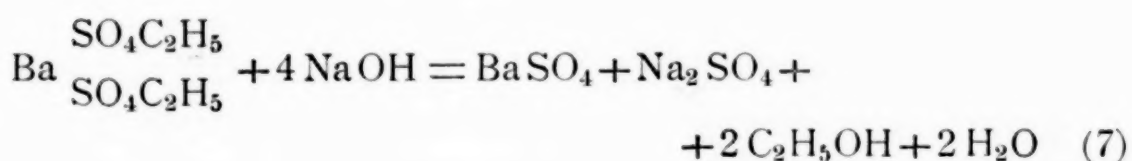
Hauptsache einer katalytisch beschleunigenden Wirkung der OH-Ionen auf die Reaktion 2, beziehungsweise 4 zuzuschreiben. Demgemäß müßte für den ersten Anfang der Reaktion, wo wir infolge relativ geringen Verbrauches des NaOH (nach Gleichung 3) die Konzentration des Katalysators als praktisch konstant ansehen können, die durch Gleichung 4 dargestellte Reaktion durch die Gleichung einer katalytisch beschleunigten Reaktion erster Ordnung, bei der die Konzentration des Katalysators  $C$  konstant ist, durch:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 C)(a - x) = K(a - x) \quad (5)$$

ausdrückbar sein. In der Tat sind denn auch die in den letzten Spalten der Tabelle III und IV gegebenen Werte von

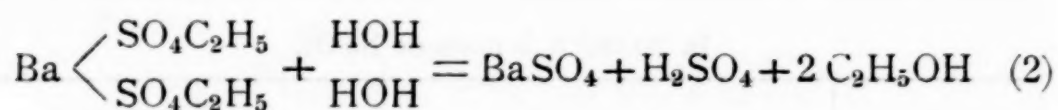
$$K = \frac{2.3}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x} \quad (6)$$

zu Anfang der Reaktion gut konstant. Eine Abnahme von  $K$  zeigt sich erst bei weiter vorgeschrittener Reaktion infolge nun zum Ausdruck kommenden Verbrauches, also Abnahme des Katalysators nach Gleichung 3. Würde hingegen der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt hauptsächlich durch NaOH direkt erfolgen, wäre diese Reaktion nach

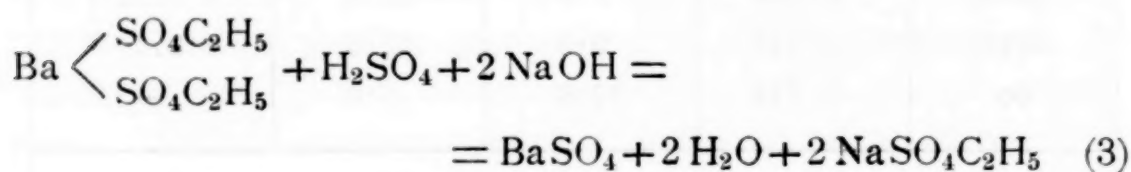


zu formulieren. Es würde also eine Reaktion fünfter Ordnung resultieren. Die Tatsache, daß der Reaktionsverlauf anfänglich annähernd durch eine Gleichung erster Ordnung darstellbar ist, spricht für die Unwahrscheinlichkeit der Annahme der Gleichung 7. Natürlich soll nicht geleugnet werden, daß zu gewissem, aber untergeordnetem Betrag die Reaktion des Zerfalles von äthylschwefelsaurem Baryt auch nach Gleichung 7 vonstatten gehen kann. Hierauf würde sogar die Tatsache deuten, daß die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit mit

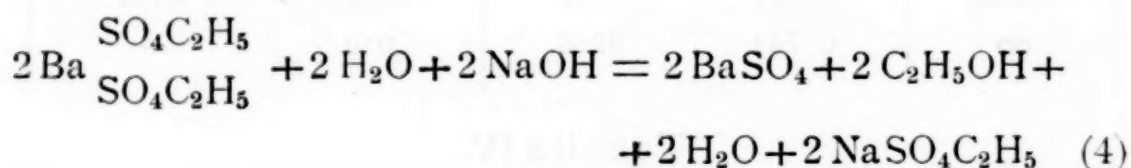
In Analogie mit obiger Reaktion (Gleichung 1) ist anzunehmen, daß auch der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt in alkalischer Lösung nicht durch Reaktion mit NaOH, also Verseifung durch OH-Ionen, sondern durch dieselbe Reaktion wie in saurer Lösung, also nach:



erfolgt. Die gebildete  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert mit einem zweiten Mol äthylschwefelsauren Baryt bei Anwesenheit von NaOH nach:



Das nach verschiedenen Zeiten abgeschiedene  $\text{BaSO}_4$  rührt daher hauptsächlich nur von der Reaktion



her und nicht außerdem vom sekundären Zerfall des äthylschwefelsauren Natriums. Der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt muß daher in alkalischer Lösung wesentlich langsamer sein, wie ja auch bekannt ist, als in saurer Lösung, wo noch sekundärer Zerfall des Salzes durch die nebenher zerfallende, durch die Reaktion gebildete Äthylschwefelsäure hinzukommt. Die bei  $66^\circ$  in 1·0 normaler NaOH (Tabelle IV) sind in Fig. 1 als Kurve IV, in Fig. 2 als Kurve VII eingetragen, die bei  $55^\circ$  erhaltenen Versuche in 1·0 normaler, 0·5 normaler und 0·2 normaler NaOH als Kurven IV, V und VI in Fig. 2. Man sieht, daß einmal, wie erwähnt, ceteris paribus die Reaktionsgeschwindigkeit stets kleiner ist als in anfangs neutraler Lösung (Kurven I in Fig. 1 und 2). Beim Vergleich der Kurven IV, V und VI der Fig. 2 sieht man ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in grober Annäherung proportional der Konzentration der Natronlauge zunimmt. Ich bin geneigt, dies in

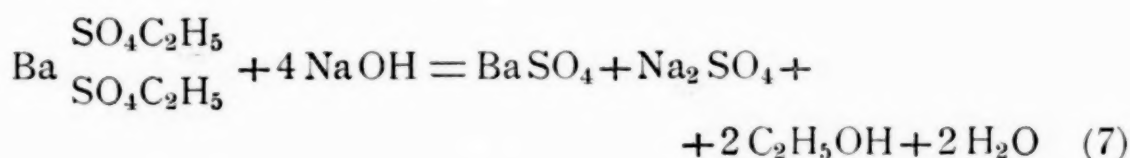
Hauptsache einer katalytisch beschleunigenden Wirkung der OH-Ionen auf die Reaktion 2, beziehungsweise 4 zuzuschreiben. Demgemäß müßte für den ersten Anfang der Reaktion, wo wir infolge relativ geringen Verbrauches des NaOH (nach Gleichung 3) die Konzentration des Katalysators als praktisch konstant ansehen können, die durch Gleichung 4 dargestellte Reaktion durch die Gleichung einer katalytisch beschleunigten Reaktion erster Ordnung, bei der die Konzentration des Katalysators  $C$  konstant ist, durch:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 C)(a - x) = K(a - x) \quad (5)$$

ausdrückbar sein. In der Tat sind denn auch die in den letzten Spalten der Tabelle III und IV gegebenen Werte von

$$K = \frac{2.3}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x} \quad (6)$$

zu Anfang der Reaktion gut konstant. Eine Abnahme von  $K$  zeigt sich erst bei weiter vorgeschrittener Reaktion infolge nun zum Ausdruck kommenden Verbrauches, also Abnahme des Katalysators nach Gleichung 3. Würde hingegen der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt hauptsächlich durch NaOH direkt erfolgen, wäre diese Reaktion nach



zu formulieren. Es würde also eine Reaktion fünfter Ordnung resultieren. Die Tatsache, daß der Reaktionsverlauf anfänglich annähernd durch eine Gleichung erster Ordnung darstellbar ist, spricht für die Unwahrscheinlichkeit der Annahme der Gleichung 7. Natürlich soll nicht geleugnet werden, daß zu gewissem, aber untergeordnetem Betrag die Reaktion des Zerfalles von äthylschwefelsaurem Baryt auch nach Gleichung 7 vonstatten gehen kann. Hierauf würde sogar die Tatsache deuten, daß die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit mit

steigender Konzentration des NaOH stärker zunimmt (Kurve I der Fig. 2a) als der direkten Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des NaOH entspricht. (Kurve II, Fig. 2a.) Bemerkenswert wäre noch der Temperaturkoeffizient, der zirka 3 beträgt, der also ebenso, wie bei Bildung und Zerfall der Äthylschwefelsäure beobachtet wurde, größer ist als der normale Wert von zirka 2.



# Die Einwirkung von Natriummalonester auf 1,10-Dibromdekan

von

**Adolf Franke und Oswald Hankam.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Bisher ist die Einwirkung von Natriummalonester auf Polymethylen dibromide  $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Br}$ , bei der man zu

zyklischen Dicarbonsäureestern  $(\text{CH}_2)_n \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$  ge-

langt, nur mit Äthylenbromid,<sup>1</sup> Trimethylenbromid,<sup>2</sup> Tetramethylen dibromid<sup>3</sup> und Hexamethylen dibromid<sup>4</sup> versucht worden und sind auf diese Weise der Trimethylen dicarbonsäureester, der Tetramethylen dicarbonsäureester, der Pentamethylen dicarbonsäureester und der Heptamethylen dicarbonsäureester erhalten worden.

Es schien uns nun von Interesse zu versuchen, ob diese Reaktion bei einem Dibromid, dessen beide Bromatome durch eine größere Anzahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen getrennt sind, in gleicher Weise verlaufe, auf welche Art man zu Ringsystemen gelangen könnte, welche aus einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehen.

Daß ein derartiger Versuch bisher noch nicht ausgeführt wurde, lag wohl zum größten Teil an der schweren Zugänglichkeit solcher Bromide. In der vorliegenden Arbeit wurde

<sup>1</sup> Perkin jr., Journal of the chem. Soc., 47, 807 und Berl. Ber., 17, 54.

<sup>2</sup> Ebenda, 51, 2.

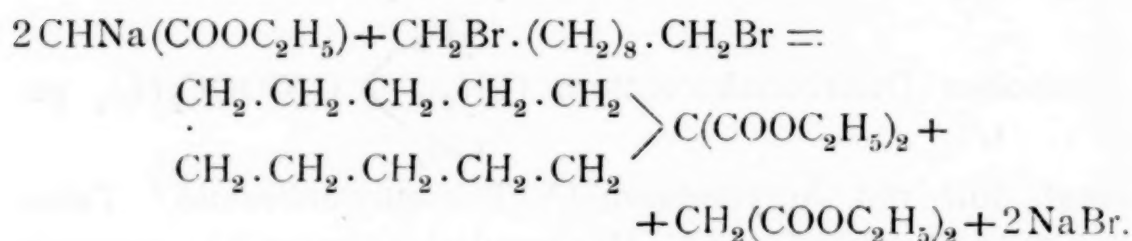
<sup>3</sup> Ebenda, 65, 96.

<sup>4</sup> Ebenda, 65, 599.

die Scheuble'sche,<sup>1</sup> beziehungsweise die Bouveault'sche<sup>2</sup> Methode, die es ermöglicht, von den zweibasischen Säuren  $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOH}$  zu den entsprechenden Glykolen  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  zu gelangen, zunutze gemacht. Aus den Glykolen können die Bromide  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  leicht erhalten werden.

Es wurde von der Sebacinsäure ausgegangen, durch Reduktion ihres Amides, beziehungsweise Diäthylesters das schon bekannte (1,10)-Dekamethylenglykol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  erhalten und daraus durch Behandlung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure das bisher unbekannte (1,10)-Dekamethyldibromid  $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{Br}$  dargestellt.

Bei der Einwirkung von Natriummalonester auf das Dekamethyldibromid war ein 1,1-Hendekamethyldicarbonsäureester zu erwarten.

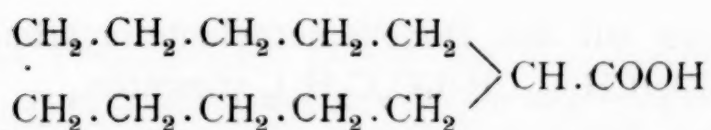


Der Verlauf der Reaktion zeigte äußerlich volle Übereinstimmung mit dem von Perkin beschriebenen. Es wurden neben Malonester zwei Ester, ein niedriger siedender und ein höher siedender erhalten.

Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen des niedriger siedenden Esters stimmten nun tatsächlich auf den erwarteten Hendekamethyldicarbonsäureester. Der Ester wurde verseift und auch die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der freien Säure stimmten gut. Aus dieser Dicarbonsäure wurde durch Erhitzen über den Schmelzpunkt infolge Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure eine Hendekamethylenmonocarbonsäure

<sup>1</sup> Scheuble, Monatshefte für Chemie, 1903, 618.

<sup>2</sup> L. Bouveault et G. Blanc, Comptes rendus, 1903, I, 136, 1676; II, 137, 328.



erhalten. Die leichte Abspaltung von Kohlendioxyd spricht für die Bindung zweier Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom in der erhaltenen Säure.

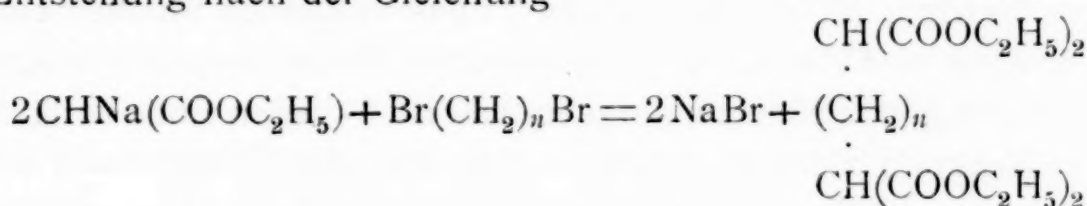
Ein Bromadditionsversuch ergab, daß die Säure Brom nicht addiert, so daß das Vorhandensein einer doppelten Bindung nicht anzunehmen ist.

Trotzdem somit vieles dafür spricht, daß die erhaltene Säure mit der erwarteten Hendekamethylen dicarbonsäure identisch ist, kann die Identität noch nicht als völlig sichergestellt betrachtet werden.

Insbesondere sei die Frage, ob die Säure wirklich einen Ring von elf Kohlenstoffatomen enthalte, offen gelassen und unter anderem mit der Möglichkeit einer isomeren Säure mit verengtem Ring und anhängender Seitenkette gerechnet.

Hier dürfte wohl aller Wahrscheinlichkeit nach die Oxydation der Säure zur befriedigenden Lösung der Konstitutionsfrage führen.<sup>1</sup>

Wie Perkin als zweites Reaktionsprodukt neben dem zyklischen Ester noch einen Tetracarbonsäureester, dessen Entstehung nach der Gleichung



angenommen werden muß, stets erhielt, wurde als zweites Reaktionsprodukt in beträchtlicher Menge ein höher siedender Ester erhalten, dessen Analysen und Molekulargewichts-

<sup>1</sup> Wir hatten die Absicht, mit der Veröffentlichung dieser Arbeit, welche schon im Juli 1909 vollendet war, zu warten, bis die Frage nach der Konstitution, mit deren Feststellung der eine von uns beschäftigt ist, vollkommen klargestellt sei. Da aber die diesbezüglichen Versuche viel Zeit in Anspruch nehmen dürften und da auch auf anderer Seite die Absicht besteht, die Frage nach der Bildungsfähigkeit höherer Ringkomplexe zu bearbeiten (J. v. Braun, Berl. Ber., 1909, 4541) haben wir die Veröffentlichung der bis jetzt erhaltenen Resultate nicht länger hinausgeschoben.

bestimmungen auf den Dodekamethylen-tetracarbonsäureester  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  stimmten.

Die freie Säure aus diesem Ester wurde durch Kohlendioxydabspaltung in die Dodekamethylen-dicarbonsäure übergeführt, die mit der schon einmal von Brown und Wolker<sup>1</sup> durch Elektrosynthese dargestellten identisch erscheint.

### Experimenteller Teil.

#### Das 1, 10-Dekandiol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

Das Dekamethylenglykol wurde sowohl nach R. Scheuble<sup>2</sup> — durch Reduktion des Sebacinsäureamids — als auch nach L. Bouveault und G. Blanc<sup>3</sup> — durch Reduktion des Sebacinsäureäthylesters — dargestellt und hierbei gefunden, daß die Ausbeute bei der Bouveault'schen Methode besser sei; auch war das aus dem Ester dargestellte Produkt reiner, und so wurde, da die Darstellung des Sebacinsäureesters und dann später die Verseifung des unangegriffenen Esters bedeutend angenehmer ist als die des Amids, die Bouveault'sche Methode der Scheuble'schen vorgezogen.

Zur Reduktion wurden je 46 g Sebacinsäurediäthylester in 900 g sorgfältigst getrocknetem<sup>4</sup> Amylalkohol gelöst und am Rückflußkühler im Ölbade zum Sieden erhitzt. Hierauf wird das Natrium (90 g) durch einen Tubus in kleinen Stücken eingetragen und das Gemisch in gelindem Sieden erhalten. Nachdem das ganze Natrium aufgebraucht ist — gegen Ende verläuft die Reaktion ziemlich träge — läßt man den Kolbeninhalt auf ungefähr 100° abkühlen und fügt vorsichtig das gleiche Volumen Wasser zu. Dann wird im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, die wässrige Lösung abgelassen und die amyl-

<sup>1</sup> Brown und Wolker, *Annalen*, 261, 124.

<sup>2</sup> R. Scheuble, *Monatshefte für Chemie*, 1903, 618.

<sup>3</sup> L. Bouveault und G. Blanc, *Comptes rendus*, 1903, I., 136, 1676; II., 137, 328.

<sup>4</sup> Der Amylalkohol wird zuerst über Pottasche von der größten Menge Wasser befreit und destilliert, bis das anfangs trübe Destillat klar abläuft. Nun wird die Destillation unterbrochen, auf je 1000 g Alkohol 10 g Na zugesetzt und dann weiter destilliert. Die Fraktion 126 bis 131° wird gesondert aufgefangen und kurz vor der Verwendung nochmals über Natrium destilliert.



alkoholische Lösung noch einmal mit dem gleichen Volumen Wasser durchgeschüttelt. Der bei der Reaktion unverändert gebliebene Ester ist verseift und in Form von sebacinsaurem Natrium in die wässrige Lösung gegangen und es kann sogleich — Scheuble muß zur Verseifung seines unverändert gebliebenen Amids 10 Stunden lang kochen — aus der amyloalkoholischen Lösung nach Trocknen über Pottasche und Abdestillieren des Amylalkohols durch Vakuumdestillation des Rückstandes das Glykol als weiße, krystallinische Masse von fettähnlicher Konsistenz gewonnen werden. Siedepunkt  $180^{\circ}$  bei 15 mm. Ausbeute 20 g. Aus dem wässrigen Auszug läßt sich die Sebacinsäure durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure leicht zurückgewinnen.

#### Das 1, 10-Dibromdekan $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .

Aus dem Glykol wurde das Dibromid auf folgende Weise erhalten. Je 10 g Glykol wurden mit 60 bis 70 g rauchender Bromwasserstoffsäure, über 82% HBr enthaltend (i. e. zirka das Fünffache der berechneten Menge), 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf ungefähr  $60^{\circ}$  erhitzt. Das so entstandene Bromid kann ausgeäthert werden oder auch, da es in kalter Bromwasserstoffsäure unlöslich ist, auf der Nutsche abgesaugt werden. Es läßt sich aus Alkohol leicht umkrystallisieren und so rein erhalten. Ausbeute 17 g Bromid von 10 g Glykol. Die Brombestimmung nach Liebig ergab folgendes:

- I. 0.4111 g Substanz gaben 0.5125 g AgBr, i. e. 53.07% Br.
  - II. 0.2322 g Substanz gaben 0.294 g AgBr, i. e. 53.88% Br.
  - III. 0.1915 g Substanz gaben 0.243 g AgBr, i. e. 53.99% Br.
- für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$  berechnet 53.35%.

Das 1, 10-Dibromdekan ist ein farbloser, krystallinischer Körper von schwachem, eigentümlichem Geruch, schmilzt bei  $27^{\circ}$ , ist in Wasser unlöslich, in Äther löslich, in kaltem Alkohol wenig, in warmem dagegen leicht löslich. Durch langsames

---

<sup>1</sup> Substanz I war vorher im Vakuum destilliert, durch Aufstreichen auf eine Tonplatte von schmierigen Verunreinigungen getrennt und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

Abdunsten der alkoholischen Lösung wird es in großen, tafeligen Krystallen erhalten. Unter vermindertem Druck (15 mm) destilliert es nicht ganz ohne Zersetzung bei 160°.

#### Die Einwirkung von Natriummalonester auf das 1, 10-Dibromdekan.

In 200 g absolutem Alkohol wurden 10 g Natrium (etwas über 2 Atome) nach und nach eingetragen. Nach erfolgter Lösung wurde unter guter Kühlung das Gemenge von 70 g Malonsäurediäthylester (etwas über 2 Moleküle) und 57 g 1, 10-Dibromdekan (1 Molekül) langsam eingegossen. Es schied sich zuerst Natriummalonester als gelatinöser Niederschlag ab, der nach einiger Zeit in Lösung ging, und späterhin beim gelinden Erwärmen Bromnatrium. Das Erwärmen am Wasserbad wurde zur Vervollständigung der Reaktion ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde lang fortgesetzt und hierauf der Alkohol auf dem Wasserbad tunlichst abdestilliert. Das rückbleibende Reaktionsprodukt wurde in die zweifache Menge Wasser gegossen und im Schacherlapparate erschöpfend ausgeäthert. Von der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand im Vakuum im trockenen Luftstrom bei 50° von Alkohol und Wasser befreit und schließlich bei möglichst gutem Vakuum destilliert.

Der unverändert gebliebene Malonester ging bei 90° über, und von 200 bis 265° das Gemenge der beiden neuen Ester (ungefähr 20 g). Die niedrige Fraktion (200 bis 220°) wurde von der höheren (250 bis 265°) durch wiederholtes sorgfältiges Fraktionieren getrennt.<sup>1</sup> Die beiden Ester sind farblose, ziemlich dicke Flüssigkeiten von schwachem Estergeruch.

#### Der niedriger siedende Ester (Hendekamethylendicarbonsäureester).

##### Analyse:

I. 0·3386 g Substanz gaben 0·8509 g CO<sub>2</sub> und 0·3105 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2467 g Substanz gaben 0·6205 g CO<sub>2</sub> und 0·2385 g H<sub>2</sub>O.

---

<sup>1</sup> Die Destillation wurde durch die hohe Temperatur ziemlich erschwert und so war es trotz wiederholter Destillation unmöglich, einen konstanten Siedepunkt zu erreichen.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{30}O_4$
	I	II	
C .....	68·53	68·58	68·39
H .....	10·26	10·81	10·15

Molekulargewicht (dasselbe wurde durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannapparat bestimmt).

Lösungsmittel: Benzol 17·65 g.

- I. 0·0503 g gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·05°.  
 II. 0·1794 g » » » 0·175°.  
 III. 0·2257 g » » » 0·225°.

	Daraus berechnetes Molekulargewicht			Berechnet für $C_{17}H_{30}O_4$
	I.	II.	III.	
M .....	290·7	296·2	289·9	298·3

#### Der höher siedende Ester (Dodekamethylenetracarbonsäureester).

- I. 0·2071 g Substanz gaben 0·4798 g  $CO_2$  und 0·1768 g  $H_2O$ .  
 II. 0·2291 g Substanz gaben 0·5318 g  $CO_2$  und 0·1934 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{42}O_8$
	I	II	
C .....	63·19	63·30	62·82
H .....	9·55	9·44	9·25

Molekulargewicht (dasselbe wurde durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannapparate bestimmt).

Lösungsmittel: Benzol 16·819 g.

- I. 0·1890 g Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·135°.  
 II. 0·3179 g » » » 0·225°.  
 III. 0·4096 g » » » 0·29°.

	Daraus berechnetes Molekulargewicht			Berechnet für $C_{24}H_{42}O_8$
	I.	II.	III.	
M .....	424·6	430·4	428·3	458·42

Die beiden Ester sind wasserunlöslich, äther- und alkohol-löslich.

### Die Verseifung der Ester.

Die beiden Ester wurden mit der doppelten der theoretischen Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung ungefähr 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde eingedampft, um den Alkohol zu entfernen, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und vorerst unangesäuert ausgeäthert, um eventuell verunreinigende Neutralprodukte zu entfernen. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, nochmals ausgeäthert und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

### Die Säure aus dem niedriger siedenden Ester (Hendekamethyldicarbonsäure).

Aus der ätherischen Lösung erhält man durch Abdunsten des Äthers eine weiße, fettähnliche Krystallmasse, die freie Säure. Sie wurde nochmals in reinem, trockenem Äther gelöst, wobei eine sehr kleine Menge anorganischer Verunreinigung zurückblieb und aus der ätherischen Lösung durch Abdunsten des Äthers rein erhalten.

Die Verbrennung ergab:

- I. 0·2293 g Substanz gaben 0·5449 g CO<sub>2</sub> und 0·1950 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1960 g Substanz gaben 0·4648 g CO<sub>2</sub> und 0·1739 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{22}O_4$
C .....	64·81	64·68	64·41
H .....	9·51	9·92	9·17

Das Molekulargewicht wurde durch Titration mit Kalilauge ermittelt <sup>1</sup> (Indikator: Phenolphthaleïn).

0·2905 g Säure verbrauchten 11·2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normalen KOH.

	Daraus gefunden	Berechnet für
		$C_{13}H_{22}O_8$
M .....	258	242

<sup>1</sup> Diese und die im folgenden angeführten Titrations waren durch die — namentlich gegen Ende der Titration — auffallend langsam verlaufende Neutralisation nicht leicht exakt durchzuführen.



Das Kaliumsalz ist gelatinartig und löst sich seifig in Wasser. Aus der neutralen, wässrigen Lösung des Kalisalzes wurde durch Fällern mit Silbernitratlösung das Silbersalz als weißer, flockiger Niederschlag erhalten. Dasselbe wurde am Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser sorgfältig gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.2669 g Silbersalz gaben im Porzellantiegel erst gelinde, dann stärker geglüht 0.1255 g Ag.

In 100 Teilen:

	Daraus berechnet	Berechnet auf $C_{13}H_{20}O_4Ag_2$
Ag .....	47.012	47.37

Durch Fällung der wässrigen Kalisalzlösung mit konzentrierter Chlorcalciumlösung wurde das Calciumsalz als weißer, voluminöser Niederschlag erhalten. Derselbe wurde bei 110° zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.3762 g Calciumsalz gaben nach dem Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0.1752 g  $CaSO_4$ .

In 100 Teilen:

	Daraus berechnet	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_4Ca$
Ca .....	13.69	14.29

Ferner wurde in analoger Weise eine Reihe von Salzen aus der neutralen wässrigen Lösung des Kaliumsalzes gefällt. Das Kupfersalz (blaugrüner Niederschlag), das Ferrisalz (gelbbrauner Niederschlag), das Ferrosalz (schmutzig-weißer Niederschlag, der sich bräunt), das Baryumsalz (weißer Niederschlag), das Zinksalz (weißer Niederschlag), das Kobaltsalz (rosa Niederschlag), das Nickelsalz (lichtgrüner Niederschlag). Das Magnesiumsalz wird aus verdünnter Lösung erst nach längerem Stehen gefällt.

Die Säure ist in Äther leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht. Sie schmilzt bei 75° und ist von weicher, fettähnlicher Konsistenz.

Ein Versuch, an die Säure in Chloroformlösung Brom zu addieren, ergab, daß sie Brom in der Kälte nicht addiert.

Über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Säure, indem sie Kohlendioxyd abspaltet und in die Monocarbonsäure übergeht.

### Die Hendekamethylenmonocarbonsäure.

In einem kleinen Kölbchen wurde ungefähr 1 g der Dicarbonsäure auf 130 bis 150° im Ölbad einige Zeit erhitzt, bis die deutlich wahrnehmbare Kohlendioxydentwicklung beendet war. Die so erhaltene neue Säure bildet eine fast rein weiße, fettähnliche Masse und wurde ohne weitere Reinigung mit Kalilauge titriert.

Hierbei verbrauchten 0.4003 g Substanz 10.00 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normales KOH.

	Daraus berechnetes Molekulargewicht	Berechnet auf C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
M.....	200.15	198

Das Kaliumsalz löst sich seifig in Wasser. Chlorcalciumlösung fällt das Calciumsalz als weißer, voluminöser Niederschlag.

0.2154 g Calciumsalz, bei 110° getrocknet, gaben 0.0286 g CaO.

In 100 Teilen:

	Daraus berechnet	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> Ca
Ca .....	9.48	9.21

Das Silbersalz schwärzte sich äußerst rasch und war zur Analyse nicht geeignet.

Die Fällungen der wässrigen Kalisalzlösung mit Metallsalzlösungen sind den bei der Hendekamethylendicarbonsäure erhaltenen äußerlich gleich und zeigen nichts Charakteristisches.

Die Hendekamethylenmonocarbonsäure ist in Äther und in Alkohol löslich. In kaltem Wasser löst sie sich sehr schwer, in heißem leicht. Sie schmilzt bei 94 bis 96°.

### Die Säure aus dem höher siedenden Ester (Dodekamethylen-tetracarbonsäure).

Die Säure wurde auf gleiche Weise wie die aus dem niedriger siedenden Ester erhalten und aus Wasser umkrystallisiert.

Die Verbrennung der im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab:

- I. 0.1984 g Substanz gaben 0.405 g  $\text{CO}_2$  und 0.1408 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.1913 g Substanz gaben 0.3907 g  $\text{CO}_2$  und 0.1345 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$
C .....	55.67	55.70	55.45
H .....	7.93	7.86	7.58

Das Molekulargewicht wurde durch Titration mit Kalilauge (Indikator Phenolphthalein) bestimmt.

0.2874 g Substanz verbrauchten 15.85  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{5}$  normales KOH.

	Daraus berechnetes Molekulargewicht (für eine vierbasische Säure): Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$
M .....	362.4	346

Das Kaliumsalz löst sich seifig in Wasser. Das Silbersalz ist ein weißer, käsiger Niederschlag.

0.3804 g, im Vakuum getrocknet, gaben im Porzellantiegel erst gelinde, dann stärker geglüht 0.2126 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Ag}_4$
Ag .....	55.90	55.50

Das Calciumsalz wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalciumlösung als weißer, voluminöser Niederschlag erhalten.

0.2739 g Calciumsalz, bei 110° getrocknet, hinterließen nach dem Glühen im Platintiegel 0.0711 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Ca}_2$
Ca .....	18.61	18.95

Die neutrale wässrige Lösung des Kalisalzes gibt mit Schwermetallsalzlösungen Niederschläge, welche den bei der Hendekamethylendicarbonsäure erwähnten gleichen.

Die Säure ist in Äther, Alkohol löslich, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser dagegen löslich. Sie schmilzt bei 128°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und geht in die Dicarbonsäure über.

### Die Dodekamethylendicarbonsäure.

Die Herstellung der Dodekamethylendicarbonsäure war analog der der Hendekamethylenmonocarbonsäure, nur wurde die Temperatur des Ölbad es etwas höher (160 bis 170°) gehalten. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde sie rein erhalten.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1145 g Substanz gaben 0·103 g H<sub>2</sub>O und 0·2727 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
C .....	64·96	65·12
H .....	10·06	10·08

Das Molekulargewicht wurde durch Titration mit Kalilauge bestimmt.

0·3599 g Substanz verbrauchten 13·6 cm<sup>3</sup> 1/5 normales KOH.

	Daraus berechnetes Molekulargewicht für eine zweibasische Säure: Gefunden	Berechnet auf C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
M .....	264	258

Das Kalium-, Calcium- und Silbersalz sind in jeder Beziehung den vorbeschriebenen Salzen ähnlich.

0·2314 g Silbersalz gaben 0·1045 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>
Ag .....	45·15	45·47



0·2265 g Calciumsalz gaben 0·0414 g CaO.

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Ca</u>
Ca .....	13·05	13·50

Die Fällungen, welche man durch Versetzen der wässerigen Kalisalzlösung mit Schwermetallsalzlösungen erhält, gleichen den bei der Hendekamethyldicarbonsäure erwähnten und zeigen nichts Charakteristisches.

Die Säure ist in Äther und in Alkohol löslich. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, in heißem leicht. Sie schmilzt bei 123°.

---



## Über den Einfluß der Orthosubstitution bei der Bildung der Aldehyddiacetate

von

Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde bei Gegenwart starker Säuren eine sehr allgemein anwendbare Reaktion ist. Insbesondere konnten die Diacetate und Dibenzoate aromatischer Aldehyde leicht in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Eine hindernde Wirkung der *o*-Substitution, wie sie bei vielen anderen Reaktionen bekannt ist, ist dabei nicht zur Beobachtung gelangt. *o*-Nitrobenzaldehyd verhält sich nicht anders als Benzaldehyd oder *p*-Nitrobenzaldehyd.

Bei einer verwandten Reaktion, der Bildung von Acetalen, haben E. Fischer und Giebe<sup>2</sup> gezeigt, daß *o*- und di-*o*-substituierte Aldehyde leichter in Acetale übergehen als Benzaldehyd. Sie bringen dies mit der elektronegativen Natur der Substituenten in Zusammenhang. Indes findet sich unter ihren Versuchen doch auch ein abweichender Fall. Der 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd geht etwas schwerer in das Acetal über als Benzaldehyd. Nun ist auch die Methylgruppe in *o*-Stellung als negativierender Substituent zu betrachten, da *o*-Toluylsäure<sup>3</sup> und noch mehr 2,4,6-Trimethylbenzoesäure<sup>4</sup> stärkere Säuren

---

<sup>1</sup> Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 (1909).

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 31, 545 (1898).

<sup>3</sup> Ostwald, Z. f. physik. Ch., 3, 269 (1889).

<sup>4</sup> Breed, Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., 2. Erg.-Band, p. 844.

sind als Benzoesäure. Es macht daher den Eindruck, daß die von Wegscheider<sup>1</sup> ausgesprochene Auffassung, daß bei manchen Reaktionen, z. B. der Anlagerung von Alkoholen an Säureanhydride und der Verseifung der Säureester sich mehrere Einflüsse, z. B. der verzögernde Einfluß der »sterischen Hinderung« und die beschleunigende Wirkung negativierender Substituenten übereinander lagern, auch bei der Acetalbildung anwendbar ist; bei der Acetalbildung würde wie bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride der Einfluß der sterischen Hinderung viel geringfügiger sein als bei der Esterverseifung. Demgemäß überwiegt bei Anwesenheit der meisten negativierenden Substituenten die beschleunigende Wirkung durch Negativierung und nur beim Trimethylbenzaldehyd mit seinen schwach negativierenden Substituenten die sterische Hinderung.

Bei der Bildung der Aldehyddiacetate ist die Sachlage insofern eine andere, als von der Verstärkung des negativen Charakters der Aldehydgruppe durch negativierende Substituenten eine Erschwerung der Bildung der Säureester zu erwarten ist. Es könnten daher diese Substituenten sowohl wegen ihrer negativierenden Wirkung als wegen der sterischen Hinderung reaktionsverzögernd wirken. Um eine solche verzögernde Wirkung nachzuweisen, habe ich die Acetylierung des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds untersucht. In der Tat hat sich ergeben, daß er viel schwerer Essigsäureanhydrid anlagert, als die früher untersuchten aromatischen Aldehyde.

### Versuche.

2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd wurde von Herrn Magister Fr. Schmidinger nach Sachs und Everding<sup>2</sup> dargestellt. Aus 40 g 2, 4, 6-Trinitrotoluol gewann er 6.5 g Aldehyd vom Schmelzpunkte 118 bis 119°.

0.4 g 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd wurde mit 2.5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde stehen gelassen, dann mit Wasser geschüttelt, bis

<sup>1</sup> Verh. der 74. Vers. deutscher Naturforscher in Karlsbad, 1901, II<sup>1</sup>, 85; vergl. auch Österr. Chemikerzeitung, 4, 6 (1901); 5, 486 (1902); Monatshefte f. Chem., 18, 634 (1897); 21, 811 (1900); 24, 416, 418 (1903).

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 35, 1236 (1902); 36, 960 (1903).



das Produkt erstarrte. Über  $\text{CaCl}_2$  und KOH getrocknet, wog der Rückstand 0.4 g und schmolz bei 82 bis 100°.

0.3512 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 7.4 cm<sup>3</sup> 0.10133 normaler KOH. Gef. 9.19%  $\text{COCH}_3$ , ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{N}_3 = \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_8\text{N}_3(\text{COCH}_3)_2$  25.08%  $\text{COCH}_3$ .

Hiernach sind nur 26% des Aldehyds in das Diacetat übergeführt worden, 63% blieben unverändert, 11% gingen verloren. Beim Benzaldehyd war unter Verwendung geringerer Mengen von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach viel kürzerer Einwirkungsdauer 97% der theoretischen Ausbeute erhalten worden.

Um das Diacetat zu isolieren, wurde ein Versuch mit längerer Einwirkungsdauer gemacht.

Zu 2 g 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd und 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gefügt. Die Flüssigkeit färbte sich grün. Nach 15 Stunden in Wasser gegossen und geschüttelt, gab sie ölige, bald erstarrende Tropfen. Das ausgeschiedene Produkt wog 2.1 g und schmolz bei 81 bis 90°. Durch Auflösen in heißem Äthylalkohol und Zusatz von wenig Wasser wurden Nadeln vom Schmelzpunkte 117 bis 118° erhalten, der bei nochmaligem Umkrystallisieren konstant blieb. Unveränderter Aldehyd konnte es nicht sein, denn damit gemischt lag der Schmelzpunkt bei 80 bis 90°. Die Analyse stimmt auf 2,4,6-Trinitrobenzaldehyddiacetat.

0.2995 g gaben 0.4250 g  $\text{CO}_2$ , 0.0749 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Gef. C 38.70%, H 2.80%; ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{N}_3$  C 38.48%, H 2.64%.

Da die Ausbeute an reinem Diacetat nur 1.1 g betrug, mußte ein beträchtlicher Teil des Aldehyds unverändert geblieben sein. Es gelang leicht, denselben abzuscheiden, indem die alkoholische Mutterlauge mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt wurde. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte waren 0.8 g unreiner 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkte 105 bis 110° auskrystallisiert. Mit reinem Aldehyd gemischt, schmolz das Produkt bei 106 bis 112°. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 115 bis 116° erhöht werden.

Vom angewandten Aldehyd wurden also 39% als Diacetat und 40% unverändert zurückerhalten. 21% blieben in der

Mutterlauge. Es ist also offenbar, daß 2,4,6-Trinitrobenzaldehyddiacetat sich viel schwerer bildet als die Diacetate der früher untersuchten aromatischen Aldehyde, welche keinen oder nur einen Orthosubstituenten enthielten.

Eine besonders auffallende Anomalie bietet der Schmelzpunkt des Diacetyl-2,4,6-Trinitrobenzaldehyds. Während die untersuchten Aldehyddiacetate durchwegs höher schmelzen als die entsprechenden Aldehyde, fallen im vorliegenden Beispiele die Schmelzpunkte beider nahezu zusammen.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider für die rege Anteilnahme meinen besten Dank auszusprechen.

---

## Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen

von

**R. Kremann und W. Brassert.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Kinetische Versuche des Einen von uns, die Esterbildung aus Schwefelsäure und Äthylalkohol betreffend,<sup>1</sup> hatten es wünschenswert gemacht, den Dissoziationsgrad von Schwefelsäure in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt kennen zu lernen. Die kinetischen Versuche hatten ergeben, daß die Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure in nicht allzu konzentrierten Lösungen, d. i. solchen, die nicht mehr als 3 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter enthielten, genügend langsam verläuft. Nach Mischung beider Stoffe in Eis kann man leicht das Leitvermögen dieser Lösungen von Schwefelsäure in Alkohol beziehungsweise in Alkohol-Wassergemischen bestimmen. Von der Tatsache, daß eine nennenswerte Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure während der Zeit der Bestimmung nicht eingetreten war, überzeugten wir uns in einzelnen Fällen übrigens noch durch Titration der Lösungen von Schwefelsäure in Alkohol vor und nach der Messung. Das Resultat war stets praktisch das gleiche. Behufs Messung der Leitfähigkeit wurden verschiedene Mengen von Schwefelsäure, die durch Ausfrieren gereinigt worden war und als wasserfreie Schwefelsäure vorlag, in je 50  $\text{cm}^3$  Alkohol vom Prozentgehalt 99·2, 93·8 und 84·6, bei 0° gelöst und der Gehalt dieser Lösungen an Schwefelsäure bezogen auf Mol im Liter durch Titration ermittelt.

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., Sitzung am 17. Februar 1910.

Diese Konzentrationen sind in der ersten Vertikalspalte der folgenden Tabelle eingetragen. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde gleich nach ihrer Herstellung einmal im schmelzenden Eis, d. i. bei 0°, zum zweiten in einem konstanten Bade der Temperatur  $n^{\circ}$ , die von Versuch zu Versuch innerhalb 11·9 bis 10·7° variierte, nach der bekannten öfter beschriebenen Methode bestimmt.

Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug 0·07279 und blieb während der gesamten Messungen konstant. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsdaten mitgeteilt, deren Bedeutung ohne weiters aus den Überschriften der einzelnen Spalten ersichtlich ist.

Tabelle.  
Das Leitvermögen von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen.

Nr.	Konzentration der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Mol im Liter $\eta$	Spezifisches Leitvermögen $k$ bei einer Temperatur von		Zugehörige Tempe- ratur $n^{\circ}$	Daraus $k$ bei 12°	$M = \frac{1000 k}{\eta}$		Dissoziationsgrad	
		0°	$n^{\circ}$			0°	12°	$\alpha$ bei 0°	$\alpha$ bei 12°
Zusammensetzung des Lösungsmittels: 99·20/100 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 0·80/100 H <sub>2</sub> O									
1	2·66	0·0105	0·0144	11·48	0·0146	3·93	5·45	17·2	18·2
2	1·25	0·00923	0·0122	11·50	0·0123	7·36	9·81	32·1	32·7
3	0·608	0·00600	0·00767	11·25	0·00778	9·87	12·7	43·1	43·3
4	0·366	0·00357	0·00454	11·75	0·00456	9·75	12·5	42·6	41·7
5	0·0447	0·000549	0·000694	11·8	0·000697	12·3	15·6	53·7	52·0
6	0·00663	0·000119	0·000148	10·8	0·000152	17·9	22·9	78·2	76·3
7	0·000254	0·00000584	0·00000745	10·75	0·00000764	22·9	30·0	100·0	100·0



Zusammensetzung des Lösungsmittels: 93·80% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + 6·20% H <sub>2</sub> O										
8	2·99	0·0106	0·0166	11·9	0·00166	3·55	5·56	15·9	18·6	
9	1·41	0·00934	0·0128	11·45	0·00130	6·61	9·20	29·5	30·8	
10	1·31	0·00890	0·0123	11·9	0·00123	6·81	9·43	30·4	31·5	
11	0·993	0·00764	0·0103	11·6	0·0104	7·70	10·3	34·4	34·5	
12	0·744	0·00628	0·00855	11·8	0·00858	8·44	11·6	37·7	38·8	
13	0·618	0·00556	0·00752	11·3	0·00765	9·21	12·3	41·1	41·1	
14	0·452	0·00447	0·00602	11·7	0·00606	9·88	13·5	44·1	45·2	
15	0·0561	0·000851	0·00112	11·8	0·00112	15·2	19·9	67·9	66·6	
16	0·00861	0·000142	0·000186	11·5	0·000188	16·5	21·9	73·7	73·2	
17	0·000508	0·0000112	0·0000148	10·9	0·0000152	24·0	<b>29·9</b>	100·0	100·0	
18	0·000203	0·00000456	0·00000584	10·8	0·00000594	<b>22·4</b>	29·3			
Zusammensetzung des Lösungsmittels: 84·60% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 15·40% H <sub>2</sub> O										
19	1·59	0·0194	0·0261	11·55	0·0264	12·2	16·5	44·7	43·3	
20	0·535	0·00900	0·0121	11·47	0·0123	16·8	23·0	61·5	60·4	
21	0·000246	0·00000672	0·00000908	10·7°	0·00000937	<b>27·3</b>	<b>38·1</b>			

Bemerkt sei nur, daß zur Berechnung von  $\alpha = \frac{100 \cdot \mu_v}{\mu_\infty}$  für  $\mu_\infty$  die Werte bei unendlich geringer Konzentration der Schwefelsäure, das war bei Versuch 7, 17, 18 und 21, angenommen wurden.

Bei diesen Konzentrationen der Schwefelsäure, d. i. zirka 0·0002 Mol per Liter, änderte sich das molekulare Leitvermögen bei Verdünnung von 0·0005 Mol nicht mehr wesentlich, wie in besonderem beim Vergleich der Versuche 17 und 18 hervorgeht. Die Werte von  $\mu_\infty$  sind in Tabelle durch fetten Druck ersichtlich gemacht.

Beim Vergleich der Dissoziationsgrade bei beiden Temperaturen sieht man, daß im allgemeinen der Dissoziationsgrad

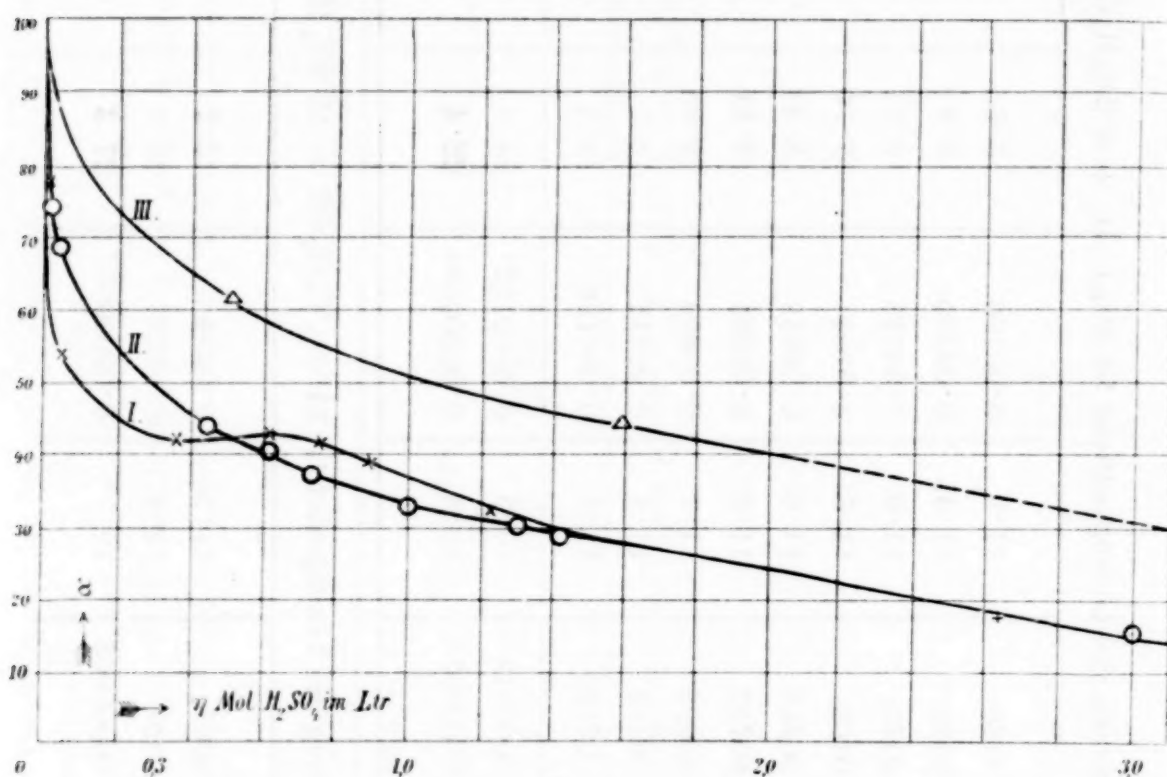


Fig. 1.

mit steigender Temperatur zunimmt; bei geringeren Konzentrationen, sowie bei stark wasserhaltigem Alkohol zeigen die Versuchsergebnisse eine Abnahme des Dissoziationsgrades mit der Temperatur. Wir sind eher geneigt, diesen letzteren Umstand experimentellen Versuchsfehlern als einer Gesetzmäßigkeit zuzuschreiben. Jedenfalls ist im untersuchten Temperaturintervall der Temperatureinfluß auf den Dissoziationsgrad unwesentlich, im besonderen beim Vergleich mit der Änderung des Dissoziationsgrades durch steigenden Wassergehalt. Behufs Diskussion dieses Einflusses haben wir die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Konzentration der Schwefelsäure bei den drei Alkoholen verschiedenen

Wassergehaltes, d. i. 0·8% (Kurve I), 6·2% (Kurve II) und 15·4% (Kurve III) graphisch in Fig. 1 für eine Temperatur von 0° dargestellt.

Man sieht, daß bei geringen Konzentrationen der Schwefelsäure bis zu Konzentrationen von 0·5 Mol im Liter die Änderung des Dissoziationsgrades mit dem Wassergehalt des Alkohols ein normales Bild aufweist, nämlich stetiges Steigen des Dissoziationsgrades mit zunehmendem Wassergehalt. Trägt man die Dissoziationsgrade für eine Konzentration von 0·2 Mol per Liter in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt des Alkohols auf, wird dieses Verhalten deutlich sichtbar, wie Kurve I in Fig. 2 dies veranschaulicht.

Bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure über 0·5 Mol per Liter übersteigen die Dissoziationsgrade in wasserärmerem Alkohol (Kurve I, Fig. 1) mit 0·8% Wasser, die in wasserreicherem Alkohol (Kurve II, Fig. 1) mit 6·2% Wasser, um bei zirka 0·6 Mol per Liter durch ein Maximum zu gehen und sich dann bei weiter steigender Konzentration asymptotisch der Kurve II, Fig. 1 zu nähern. Vergleicht man den Einfluß der Wassergehalte auf den Dissoziationsgrad in Intervallen höherer  $H_2SO_4$  Konzentration, so sieht man, wie Kurve II und Kurve III der Fig. 2 dies veranschaulicht, daß bei einer Konzentration von 1·0 Mol  $H_2SO_4$  per Liter Wasserzusatz den Dissoziationsgrad anfänglich erst vermindert. Erst bei höherem Wassergehalt von zirka 7% an, tritt die normale Steigerung des Dissoziationsgrades ein. Bei einer zwischenliegenden Konzentration an  $H_2SO_4$  von 0·5 Mol per Liter wird der Dissoziationsgrad durch Wasserzusatz anfänglich nicht geändert. Die Steigerung des Dissoziationsgrades durch Wasserzusatz beginnt erst bei einem solchen von zirka 7% Wasser einzutreten.

Wir sind geneigt, diese Abweichungen vom normalen Verhalten bei geringeren Wasserzusätzen der Existenz von Hydraten der Schwefelsäure, in erster Linie dem Hydrate  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  zuzuschreiben. Bei 0° würde nach ungefähren

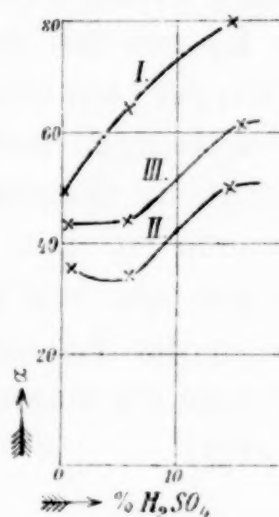


Fig. 2.

Schätzungen des Einen von uns dieses Hydrat, wenn es in reinem Zustand vorläge, nur etwa zu 10% dissoziiert sein. Bei großen Verdünnungen ist das Hydrat nach dem Massenwirkungsgesetz praktisch vollkommen dissoziiert, weshalb man bei diesen das normale Bild: Kurve I der Fig. 2 erhält. Mit steigender Konzentration nimmt auch die Konzentration des Hydrats zu und bewirkt die erwähnten Abweichungen, die verschwinden, sobald die Konzentration des Wassers größere Beträge angenommen hat und damit die Gesamtdissoziation so groß geworden ist, daß gegen diese der Einfluß der Hydratbildung verschwindet.

Es soll nur noch bemerkt werden, daß für eine 0.6 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  per Liter enthaltende Lösung, bei der wir die maximalsten Abweichungen beobachten, die dem Hydrat entsprechende äquivalente Wassermenge in einem Alkohol mit 1.1% Wasser enthalten ist. Die Kurve I der Fig. 1 bezieht sich auf einen Alkohol von 0.8% Wassergehalt. Die Abweichungen liegen also in der Tat ungefähr in jenem Konzentrationsintervall, in welchem die maximale Konzentration des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  vorliegt.



# Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und 2,4-Dinitrophenol

von

R. Kremann und F. Hofmeier.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns darauf hingewiesen, daß Naphthalin mit gewissen Dinitrobenzolen und Dinitrotoluolen zu Verbindungen zusammentritt,<sup>1</sup> Phenanthren diese Fähigkeit aber nicht besitzt.<sup>2</sup> Es war nun von gewissem Interesse, zu untersuchen, wie sich Phenanthren 2,4-Dinitrophenol gegenüber verhält, welcher Stoff elektronegativer als genannte Dinitro-Kohlenwasserstoffe ist und mit Naphthalin zu einer Verbindung zusammentritt; denn mit anderen elektronegativen Stoffen, wie Trinitrobenzol und Trinitrotoluol, liefert Phenanthren ebenso wie Naphthalin Verbindungen.<sup>2</sup>

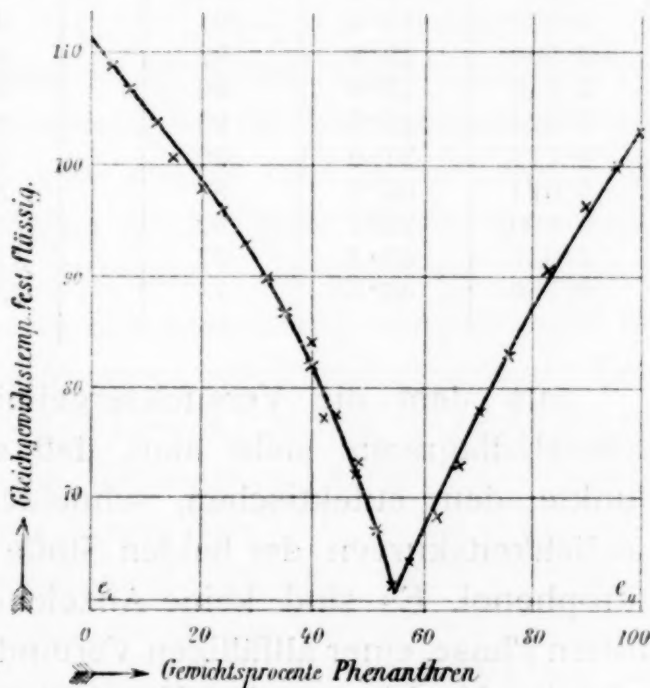


Fig. 1.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1271, 1904.

<sup>2</sup> Diese Sitzungsberichte, 117. Bd., Abt. II b, Juli 1908.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde ein vollständiges Schmelzdiagramm wechselnder Mischungen der beiden Stoffe nach bekannter, von dem einen von uns öfter beschriebener Methode aufgenommen. Die Daten der folgenden Tabelle geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle.

### Das Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und Dinitrophenol.

## a) Zusatz von Phenanthren.

Menge Dinitrophenol: 10·388 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozent Phenanthren	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	0·0	111°
0·306	2·9	109
0·774	7·0	107
1·466	12·4	104
2·009	15·1	101
2·560	19·8	98
3·246	23·9	96
3·921	27·5	93
4·773	31·6	90
5·621	35·2	87
6·800	39·7	82
7·937	43·4	77
9·756	48·5	74

## b) Zusatz von Dinitrophenol.

Menge Phenanthren: 10·76.

Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozent Phenanthren	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	100·0	103°
0·485	95·6	100
1·267	89·4	96
2·159	83·3	90
3·411	75·9	83
4·471	70·7	78
5·626	65·7	73
6·708	61·6	68
7·886	57·7	64
8·948	54·6	62
10·049	51·7	67
11·460	48·4	72
13·517	44·3	77

Aus dem die Versuchsergebnisse veranschaulichenden Schmelzdiagramm sieht man, daß es aus zwei sich in einem Punkte, dem eutektischen, schneidenden Linien besteht, den Löslichkeitskurven der beiden Stoffe Phenanthren und 2,4-Dinitrophenol. Es sind keine Anzeichen für das Auftreten einer dritten Phase, einer allfälligen Verbindung, vorhanden. Auch die zeitliche Verfolgung der Krystallisationsvorgänge in den einzelnen Mischungen ergab stets nur einen Haltpunkt konstanter Temperatur bei 61°, der eutektischen Temperatur. Das System weist also nur eine eutektische Horizontale  $e, e_{II}$  Fig. 1 auf, womit also aus den Versuchen unzweideutig hervorgeht, daß Phenanthren die Fähigkeit nicht besitzt, selbst mit dem stärker elektronegativen 2,4-Dinitrophenol eine Verbindung zu liefern.

# Über die Energieänderungen binärer Systeme I

(Zur Beständigkeit der Verbindung Phenol-Anilin im flüssigen Zustande)

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen der Herren **F. Kerschbaum** und **F. Pilch.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Versuche von mir und R. Ehrlich,<sup>1</sup> betreffend die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie äquimolekularer Mischungen von Phenol und Anilin sowie die Messung der inneren Reibung wechselnder Mischungen dieser beiden Stoffe, hatten die Tatsache wahrscheinlich gemacht, daß die Verbindung Phenol-Anilin über deren Schmelzpunkt 31° etwa zur Hälfte fortbesteht, dann aber mit steigender Temperatur rasch zerfällt, so daß über 80° nur geringe Anzeichen für die Existenz genannter Verbindung vorliegen. Während damals für das Schwefelsäurehydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das in flüssigem Zustand analog mit steigender Temperatur rasch zerfällt, die Beobachtung gemacht wurde, daß die Volumkontraktion bei isothermer Mischung äquimolekularer Mengen Wasser und reiner Schwefelsäure mit steigender Temperatur entsprechend dem Zerfall des Hydrates stetig abnimmt, bleibt die isotherme Volumkontraktion beim Mischen äquimolekularer Mengen von Phenol und Anilin mit steigender Temperatur praktisch konstant

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, 116. Bd., Abt. II b, 25. April 1907.



auch in Temperaturintervallen, in denen die übrigen Versuche auf praktisch vollständigen Zerfall der Verbindung hinweisen.

Da der Zerfall solcher Molekülverbindungen in flüssigem Zustand aber stets mit Energieänderungen verknüpft sein muß, war anzunehmen, daß die Energieänderungen bei Bildung der Verbindung Phenol-Anilin in erster Linie in Änderung des Wärmeinhaltes zum Ausdruck kommen würden. Experimentell kann dies einmal durch Messung der spezifischen Wärme des Systems Phenol-Anilin in verschiedenen Temperaturintervallen über dem Schmelzpunkt, zum zweiten durch direkte Bestimmung der Mischungswärme bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen werden. Zur Messung der spezifischen Wärme wurden 20 g einer äquimolekularen Mischung von Phenol und Anilin in ein Glasgefäß vom Gewicht  $21.02\text{ g}$  eingeschmolzen und dieser Glaskörper mit Substanz in geeigneten Thermostaten behufs Wärmeausgleich etwa 2 Stunden der Reihe nach auf verschiedene Temperaturen erhitzt und dann in ein stets mit  $197.5\text{ g}$  Wasser gefülltes Kalorimeter rasch eingeworfen. Das Kalorimeter war in einem Eisbottich eingebettet, um möglichst tiefe Anfangstemperaturen des Kalorimeterwassers zu erzielen. Die erhaltenen Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle 1 eingetragen.

Die von 1 g Substanz abgegebenen Wärmemengen, wie sie in der zehnten Spalte der Tabelle eingetragen sind, müssen nun für gleiche Endtemperatur des Kalorimeters korrigiert werden. Es wurde eine solche von  $9^\circ$  gewählt, denn wie ich mit R. v. Hofmann<sup>1</sup> zeigte, ist auch bis gegen  $0^\circ$  ein Teil der Komponenten unverbunden. Der Wert der Wärmemenge, die beim Abkühlen auf verschiedene Endtemperaturen abgegeben wird, ist je nach der Endtemperatur verschieden, und zwar nicht nur durch die spezifische Wärme des Systems bedingt, sondern auch durch einen Teil der Bildungswärme der festen Verbindung Phenol-Anilin. Deshalb wurden alle Versuche auf  $9^\circ$  bezogen und die pro 1 g abgegebenen Wärmemengen, wie sie in Spalte 10 verzeichnet sind, nach den von mir und R. v. Hofmann gegebenen Daten korrigiert, als ob die Abkühlung stets

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, 114. Bd., Abt. II b, Dezember 1905.



Tabelle 1.

(Beobachter F. Kerschbaum.)

Nr. des Versuches	1	2	3	4	5	6	Abgegebene Wärmemenge:			10	11	12	13	14
		Anfangstemperatur des Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Temperaturdifferenz des Körpers $\Delta$	Temperaturdifferenz des Kalorimeters $\delta$	a) von Sub- stanz und Gefäß	b) vom Glas- gefäß	c) von der Sub- stanz Anilin- phenol	Von l g abgegebene Wärme	Dieselbe korrigiert auf die Abküh- lungstemperatur von 9°.	Temperaturdifferenz des Körpers $\delta$	Abgegebene Wärme über den 33° ent- sprechenden Wert $w$	Spezifische Wärme $c$
1	33.7	2.80	7.44	26.26	4.64	953.6	110.4	843.2	42.16	41.65	—	—	—	—
2	40.3	2.92	7.94	32.36	5.02	1031.6	136.0	895.0	45.78	45.43	6.6	3.78	3.78	0.573
3	55.7	4.56	10.46	45.24	5.92	1216.6	190.2	1026.5	51.32	51.80	22.0	10.15	10.15	0.461
4	65.8	2.03	8.68	57.12	6.65	1366.6	240.1	1126.5	56.32	56.22	32.1	14.57	14.57	0.454
5	74.9	3.83	10.85	64.05	7.02	1442.5	269.3	1173.2	58.61	59.21	41.2	17.56	17.56	0.426
6	99.4	1.66	10.11	89.29	8.45	1736.5	375.4	1361.1	68.06	68.42	65.7	26.77	26.77	0.407

auf die Mitteltemperatur von  $9^{\circ}$  erfolgt wäre. Die so erhaltenen Werte sind Spalte 11 der Tabelle 1 verzeichnet.

Berechnet man nun die spezifische Wärme  $c$  einer solchen äquimolekularen Mischung von Phenol und Anilin aus den Wärmemengen  $\omega$  (Spalte 13), wie sie bei Abkühlung um das Temperaturintervall  $\vartheta$  (Spalte 12) erhalten werden, für das Temperaturintervall  $\vartheta$  nach  $c = \frac{\omega}{\vartheta}$ , so zeigt sich, daß die spezifischen Wärmen mit der Temperatur stark abnehmen. Dies rührt daher, daß eben zur spezifischen Wärme der Betrag der Bildungswärme dazukommt, der sich in größeren Temperaturintervallen im Wert der spezifischen Wärme weniger bemerkbar macht, da sich dieses Glied in der Berechnung auf ein größeres Temperaturintervall verteilt.

Berechnet man nun die spezifische Wärme aus den Daten des Intervalles  $99.0-74.9^{\circ}$ , für das wir nach früher Gesagtem praktisch vollständigen Zerfall annehmen dürfen, die spezifische Wärme nach  $\frac{26.77-17.56}{99.0-74.9} = c$ , so erhalten wir den Wert  $0.376$ , der der eigentlichen spezifischen Wärme einer äquivalenten Anilin-Phenolmischung entsprechen dürfte.

Bei Anwendung des Wertes, der bei Abkühlung von  $99$  auf  $33.7^{\circ}$  erhalten wurde, wurde die spezifische Wärme zu  $0.407$  ermittelt. Der Unterschied beider Werte  $0.031 \text{ cal.} \times 65.7^{\circ}$  würde dem Werte der Bildungswärme der Verbindung im Intervall  $33.7$  bei  $99^{\circ}$  entsprechen. Der Wert betrüge etwa  $2 \text{ cal.}$  Unter Zugrundelegung des Wertes  $0.376$  der reinen spezifischen Wärme des Systems Anilin-Phenol konnte nun direkt die Mischungswärme beim Mischen äquimolekularer Mengen Phenol und Anilin bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. Mit steigender Temperatur müßten nach obigem die beobachteten Mischungswärmen, die sich aus den eigentlichen Mischungswärmen, vermehrt um den Teil der Bildungswärme, bis zu dem sich die beiden Stoffe zur Verbindung vereinigen, zusammensetzen, stetig abnehmen, da ja mit steigender Temperatur die Verbindung stark zerfällt. Die Versuche bestätigten nun vollkommen diese Voraussetzung.

In ein doppelwandiges Gefäß, das mit Wasser gefüllt war und durch geeignete Heizmittel konstant auf beliebiger Temperatur erhalten werden konnte, wurde ein Kalorimeter eingebracht. Das letzte, vierte Innengefäß desselben war mit einer bestimmten Menge Anilin gefüllt. Im Anilin stand in einem zugeschmolzenen, dünnwandigen, mit einer »Delle« versehenen Glaseprouvette die äquimolekulare Menge Phenol. Außerdem befand sich ein dicker Glasstab und ein Rührer aus Messing in dem Gefäß. Nachdem die im Innengefäß des Kalorimeters befindlichen Substanzen Temperaturkonstanz aufwiesen (nach zirka 1 Stunde), wurde der Gang des ins Kalorimeter tauchenden, in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteilten Thermometers durch 5 Minuten beobachtet (Vorperiode), dann rasch mit dem dicken Glasstab durch Aufstoßen auf die Delle des Glasgefäßes dieses zertrümmert und mit dem Rührer umgerührt. Nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute war die Mischung eine vollständige, was daran erkannt wurde, daß innerhalb dieser Zeit die Temperatur der Mischung ihr Maximum erreicht hatte und dann langsam und stetig zu sinken begann. Durch Beobachtung dieser Nachperiode konnte die maximale, durch den Mischungsvorgang bewirkte Temperatursteigerung in bekannter Weise korrigiert werden. Die folgende Tabelle 2 gibt die auf diese Weise von Herrn F. Pilch erhaltenen Versuchsdaten wieder. Die in den einzelnen Spalten verzeichneten Werte sind ohne weiteres verständlich aus den Überschriften am Kopf jeder Spalte.

Die Berechnung der Mischungswärme erfolgte nach folgender Überlegung:

Die in den einzelnen Fällen beobachtete Temperatursteigerung  $\delta$  (Spalte 6 der Tabelle 2) wird durch die Mischungswärme  $w$  von  $n$  Gramm Substanz (Spalte 1 der Tabelle 2) verursacht. Es wird hierdurch die Masse des Kalorimeters mit Rührer  $K$  (Spalte 2 der Tabelle) aus Messing von der spezifischen Wärme  $0.093$  cal., die Masse des Glasgefäßes und des Glasstabes  $G$  (Spalte 3 der Tabelle) von der spezifischen Wärme  $0.2$  cal., sowie die der  $n$  Gramm Substanz Phenol-Anilin von der spezifischen Wärme  $0.376$  um  $\delta^{\circ}$  erwärmt. Es gilt also die Beziehung:

$$w \cdot n = \delta(K \cdot 0.093 + G \cdot 0.2 + n \cdot 0.376)$$



oder die Mischungswärme pro 1 g Substanz

$$w = \frac{\delta(K \cdot 0.093 + G \cdot 0.2 + n \cdot 0.376)}{n}$$

Tabelle 2.

(Beobachter F. Pilch.)

Menge der äqui- molekularen Mischung von Phenol-Anilin	Gewicht des Kalorimeters mit Rührer	Gewicht des Glas- gefäßes mit Glasstab	Anfangs- temperatur korr.	Endtemperatur korr.	Differenz beider $\delta$	Mischungswärme pro 1 g
1	2	3	4	5	6	7
106.6	71.7	38.7	42.7	53.7	11.0	5.71
123.5	71.7	38.7	45.8	57.0	11.2	5.52
110.2	75.4	37.0	51.4	61.9	10.5	5.23
118.2	75.4	38.0	63.1	73.4	10.3	5.15
126.5	75.4	39.0	70.3	80.2	9.9	4.88
115.2	74.4	38.0	80.1	89.4	9.3	4.68

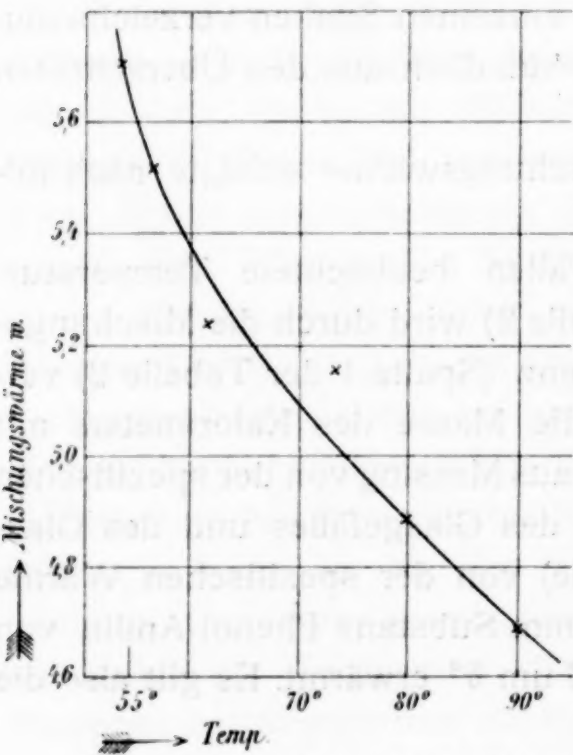


Fig. 1.

Die so erhaltenen Mischungswärmen sind in der siebenten Spalte der Tabelle 2 eingetragen. Als Mischungstemperatur wurde die korrigierte Endtemperatur des Kalorimeters (Spalte 5, Tabelle 2) angesehen. Trägt man die Mischungswärme in ihrer Abhängigkeit von der Mischungstemperatur graphisch auf (siehe Fig. 1), so sieht man deutlich die innerhalb von Versuchsfehlern stetige starke Abnahme der Mischungswärme mit der



Temperatur. Nimmt man für die geringen Temperaturintervalle die Mischungswärme konstant an, so sieht man, daß einer Zunahme der Temperatur von  $35.7^{\circ}$  eine Abnahme der Mischungswärme von rund 1 Kalorie entsprechen würde, was mit dem aus den spezifischen Wärmen erschlossenen Wert der Bildungswärme für ein Temperaturintervall von  $65.4^{\circ}$  von 2 Kalorien in guter Übereinstimmung steht.

---

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...  
 ...the ... of the ...

# Zur Theorie der Äthylenbildung

von

**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

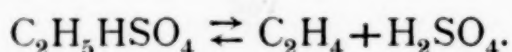
Die Darstellung von Äthylen beruht im Prinzip darauf, daß man Alkohol mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , also etwa 1 Mol Alkohol mit 3 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf eine Temperatur von 160 bis 170° erhitzt. Bei dieser Temperatur etwa setzt die Gasentwicklung unter Atmosphärendruck ein, d. h. das Gemenge siedet. Abgesehen von der Äthylenbildung hat sich hierbei primär — wie wir sehen werden momentan — die Bildung von Äthylschwefelsäure vollzogen, und zwar bis zu dem der Gleichgewichtskonstante letzterer Reaktion 1·7 entsprechenden Betrage.<sup>1</sup> Geht man von 1 Mol absolutem Alkohol und 3 Mol wasserfreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, läßt sich die Menge der primär gebildeten Äthylschwefelsäure  $x$  nach

$$\frac{(1-x)(3-x)}{x^2} = 1.7$$

berechnen. Aus früheren kinetischen Versuchen läßt sich berechnen,<sup>1</sup> daß in zirka äquimolekularen Mischungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alkohol das Gleichgewicht sich innerhalb 0·00057 Minuten bei 161° einstellt. Bei höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen, wie solche in Gemischen, die zur Äthylendarstellung verwendet werden, wird das Gleichgewicht noch rascher erreicht, so daß

<sup>1</sup> Vergl. diese Sitzber., Februar 1910.

wir gewiß sagen können, daß sich das Estrifikationsgleichgewicht bei den Bedingungen der Äthylendarstellung momentan einstellt. Die bekannte Tatsache, daß reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Äthylen bis zu einem gewissen Betrage unter Bildung von Äthylschwefelsäure absorbiert, letztere beim Erwärmen hingegen Äthylen liefert, macht es wahrscheinlich, daß folgende umkehrbare Reaktion vorliegt



Würden wir von reiner Äthylschwefelsäure oder von äquimolekularen Mengen Äthylen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgehen, läge ein univariantes Gleichgewicht vor, da nach der Phasenlehre ein Stoff in zwei Phasen vorläge. Zu jeder Temperatur gehörte ein bestimmter Äthylendruck unabhängig von der Menge der einzelnen Phasen, unabhängig davon, ob man von Äthylschwefelsäure oder Äthylen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeht. Bei der Äthylendarstellung liegt nun nicht reine Äthylschwefelsäure vor. Die flüssige Phase besteht nach der momentan erfolgten Einstellung des Estrifikationsgleichgewichtes noch aus einer größeren Menge überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben wenig Alkohol und der ungefähr äquivalenten Menge Wasser. Gehen wir, wie eingangs angenommen, von 1 Mol Alkohol und 3 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, besteht die flüssige Phase aus 0·8 Mol Äthylschwefelsäure und 3·2 Mol der übrigen Stoffe. Der Gleichgewichtsdruck eines vollständigen Gleichgewichtes wird bekanntlich durch gelöste Fremdstoffe erniedrigt, sofern selbe mit nicht meßbarem Dampfdruck am Gleichgewicht sich beteiligen, was in bezug auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in vorliegendem Falle realisiert ist. Da aber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als eine Komponente des Gleichgewichtes im Überschuß vorhanden ist, wird die Stoffzahl um eins vermehrt und das Gleichgewicht wird divariant analog einer ungesättigten Salzlösung. Um nun den bei der Äthylendarstellung vorliegenden Bedingungen nahezukommen, wurden je 1 Mol Äthylen mit 4 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 Mol als gewissermaßen dem Äthylen äquivalente Menge, 3 Mol als Fremdstoffe, die in Summe keinen wesentlichen Teildruck ausüben) zusammengebracht und die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Drucke ceteris paribus beobachtet. Da stets die Mengen der flüssigen und gasförmigen Phase die gleichen



waren, erhält man so für verschiedene Temperaturen vergleichbare Werte. Die Versuchsanordnung war die folgende durch beistehende Fig. 1 übersichtlich dargestellte.

An das Glasgefäß *A*, das einen seitlichen Ansatz *B* hatte, war ein Manometer *M* durch ein Kapillarrohr angeschmolzen. Durch einen Ansatz an letzterem *C* konnte das Gefäß *A* und der Manometerschenkel *mn* evakuiert und mit Äthylen gefüllt werden, nachdem die vierfache molekulare Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das Gefäß *A* eingefüllt und das Gefäß durch Abschmelzen der Kapillare bei *B* geschlossen war.

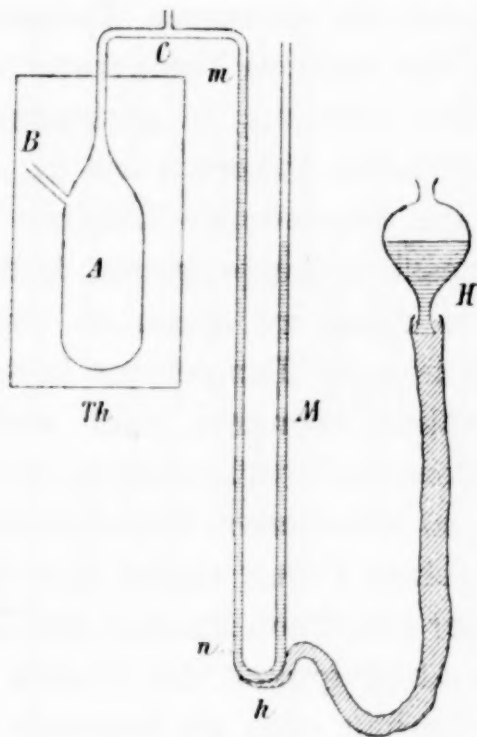


Fig. 1.

Nun wurde drei- bis viermal neuerdings evakuiert und mit Äthylen gefüllt, so daß anzunehmen war, daß der Gasraum nur mit reinem Äthylen gefüllt war. Dann wurde das Hg im Manometerschenkel *mn* auf die Marke *m* durch entsprechendes Heben des beweglichen Manometerschenkels *hH* eingestellt und während des ganzen Versuches, sobald Absorption des Äthylen eintrat, stets durch entsprechende Verschiebung des beweglichen Schenkels *hH* auf der gleichen Marke erhalten, so daß stets das Gasvolumen konstant war. Der jeweilige Enddruck, der sich einstellte, konnte aus der Differenz der beiden

fixen Manometerschenkel abgelesen werden. Behufs Erreichung konstanter Temperatur wurde das Gefäß *A* in einen Thermostaten *Th* eingesenkt.

Während bei Temperaturen bis 111° langsame, stetige Druckverminderung bis zur Erreichung eines Grenzzustandes sich bemerkbar machte, war bei höheren Temperaturen, solchen von 129° und 171°, nach geringer Druckabnahme eine merkliche, rasch wachsende Druckzunahme zu beobachten. Dies erklärt sich durch unvermeidliche Nebenreaktionen, die sich ja bei der Äthylenbildung auch bemerkbar machen: Bildung von CO und SO<sub>2</sub>. Um diese Nebenreaktionen nach Tunlichkeit auszuschalten, wurden für genannte Temperaturen mehrere Versuche angesetzt. Bei niedriger Temperatur, bei der erwähnte Nebenreaktionen nicht oder nur in geringem Maße eintreten, wurde Äthylen absorbieren gelassen bis zu solchem Drucke, der etwa der in Frage kommenden höheren Temperatur entsprach. Durch sukzessives Ausprobieren konnte dieser Druck erreicht werden, was daran zu erkennen war, daß beim Einbringen in das Bad höherer Temperatur keine oder nur eine minimale Druckabnahme, sondern nach einiger Zeit infolge erwähnter Nebenreaktionen Druckzunahme eintrat. Die folgende Tabelle 1 gibt die so erhaltenen Versuchsdaten wieder. Die Bedeutung der einzelnen Daten ergibt sich ohne weiteres aus den Überschriften der einzelnen Spalten der Tabelle.

Stellt man die Abhängigkeit der Drucke von der Temperatur graphisch dar, erhält man die folgende Kurve der Fig. 2.

Die Änderung der Gleichgewichtsdrucke mit der Temperatur läßt sich bekanntlich durch die Gleichung

$$\frac{\ln p_1}{T_1} - \frac{\ln p_2}{T_2} = \frac{Q}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

ausdrücken, wo  $p_1$  und  $p_2$  die Gleichgewichtsdrucke für die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bedeuten.

$Q$  ist hier die algebraische Summe aus der Bildungswärme eines Mol Äthylschwefelsäure aus Äthylen und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $q$  und einer Wärme  $l$  der Lösungswärme gebildeten Äthylschwefelsäure in der flüssigen Phase. Berechnet man  $Q$  aus verschiedenen Druck- und Temperaturwerten, so muß, falls die Kurve der

Tabelle 1.

Gleichgewichte des Systems  $C_2H_4 + H_2SO_4 + 4 H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5SO_4H + 4 H_2SO_4$ .

Nr. des Versuches	Temperatur		Druck in mm Hg	Bemerkungen über den Reaktionsverlauf	$Q$ berechnet aus der Beziehung: $\frac{\ln p_1}{T_1} - \frac{\ln p_2}{T_2} = \frac{Q}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$
	Grad C.	Absolut. Grad C.			
1	57	330	115	Kontraktion, dann einige Zeit konstant	aus 1 und 2 { $-3.29$ Cal.
2	99	372	240	Kontraktion, dann einige Zeit konstant	aus 2 und 3 { $-3.11$ Cal.
3	107	380	270	Kontraktion, dann einige Zeit konstant	
4a	129	402	610	Kontraktion, dann Dilatation	aus 3 und 4c { $-3.38$ Cal.
4b	129	402	435	Kontraktion, dann Dilatation	
4c	129	402	382	Kontraktion minimal, dann kurze Konstanz, dann Dilatation	aus 4c und 5c { $-3.59$ Cal.
5a	171	444	725	Kontraktion, dann Dilatation	
5b	171	444	690	Kontraktion, dann Dilatation	
5c	171	444	670	Kontraktion minimal, dann kurze Konstanz, dann Dilatation	aus 2 und 4c { $-3.59$ Cal.

Fig. 2 obiger Gleichung entspricht, der Wert von  $Q$  konstant sein, was innerhalb der Versuchsfehler auch der Fall ist, wie die Werte der letzten Spalte der Tabelle 1 zeigen.

Zu den gleichen Druckwerten müßte man gelangen, wenn man eine Mischung von 1 Mol Äthylschwefelsäure und 3 Mol  $H_2SO_4$  unter den gleichen Temperatur- und Volumbedingungen erhitzt. Es müßte sich Äthylen bilden in gasförmiger Phase, bis der der betreffenden Temperatur entsprechende Äthylendruck

erreicht ist. Die betreffenden Versuche boten aber insofern besondere experimentelle Schwierigkeiten, da sich die früher erwähnten irreversiblen sekundären Nebenreaktionen der CO- und SO<sub>2</sub>-Bildung schon bei niedrigerer Temperatur in stärkerem Maße bemerkbar machen. Nur durch die zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Äthylenbildung konnten aus den

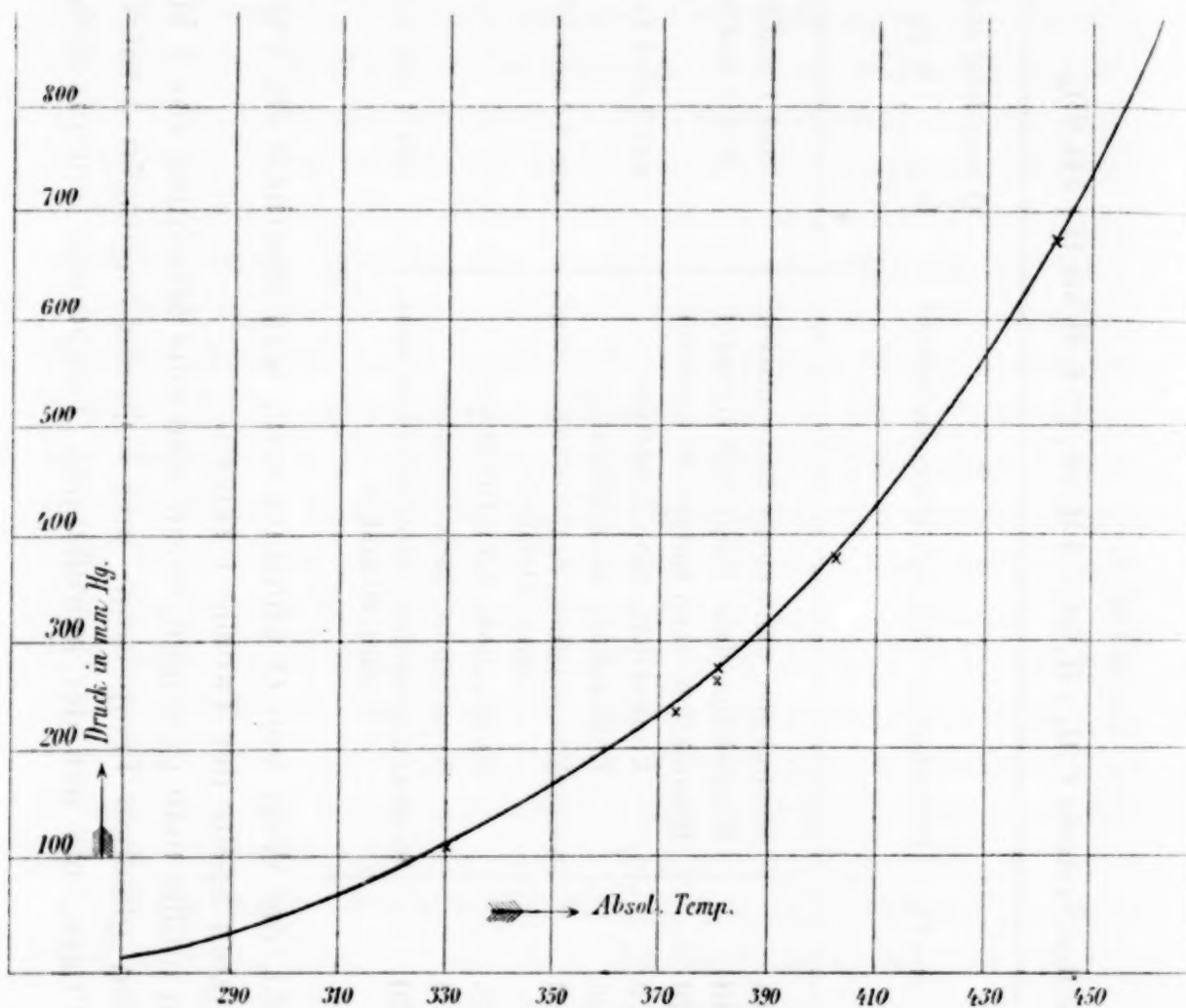


Fig. 2.

Druckwerten über den Enddruck des Äthylen Schlüsse gezogen werden. Als Versuchstemperatur wurden 99° gewählt. Von einer 1 Mol reiner Äthylschwefelsäure<sup>1</sup> und 3 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Mischung wurde eine entsprechende Menge in das Glasgefäß A des in Fig. 1 abgebildeten Apparates eingebracht und nun mit der Quecksilberluftpumpe durch den

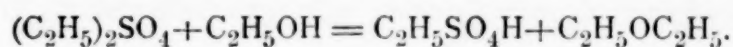
<sup>1</sup> Zur Darstellung reiner Äthylschwefelsäure (schwefelsäurefreier) hat sich im Laufe der Versuche folgendes Verfahren als das geeignetste herausgestellt. Bringt man zirka 0.5 g Diäthylsulfat mit zirka 200 g absolutem Alkohol, also großem Überschuß des letzteren zusammen, erwärmt die Lösung einige



Ansatz bei *C* das Gefäß praktisch vollständig evakuiert und dann bei *C* abgeschmolzen. Durch Bildung von Äthylen stieg nun der Druck anfangs rasch, später langsamer, blieb dann eine kurze Zeit konstant, um dann mit steigender Geschwindigkeit wieder zuzunehmen. Die Versuchsreihe I der Tabelle 2 gibt die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Druckwerte. Den zeitlichen Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthylenbildung aus Äthylenschwefelsäure  $\frac{dp}{dt}$  bei 99° gibt die Kurve I der graphischen Darstellung der Fig. 3 wieder.

Man sieht, daß  $\frac{dp}{dt}$  anfangs stark ansteigt und sich dann asymptotisch dem Nullwert zu nähern scheint. Dieses Verhalten tritt ein bei etwa 237 mm Hg, was mit dem bei Absorption von Äthylen durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Wert von 240 mm Hg bei 99° (vergl. Tabelle 1, Versuch 2) in guter Übereinstimmung stehen würde. Doch bleiben die Druckwerte nicht konstant. Allmählich geht  $\frac{dp}{dt}$  durch den Nullwert und steigt wieder stetig an. Ich bin geneigt, den ersten Teil der Kurve bis zum Wendepunkt *a* hauptsächlich als durch Äthylenbildung bedingt anzusehen, den zweiten Teil von *a* gegen *b* der irreversiblen Bildung von CO und SO<sub>2</sub> zuzuschreiben, welche sekundäre Reaktion erst nach einiger Zeit mit merklicher Geschwindigkeit auftritt, indem die bei der Reaktion abgeschiedenen Kohleteilchen (oder kohlenstoffreichen Verbindungen) selbe autokatalytisch beschleunigen. Daß diese Vermutung den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt, dafür spricht vor allem der Umstand, daß, als der Versuch nach 300 Minuten abge-

Zeit, zirka 24 Stunden, bei 55°, so vollzieht sich praktisch vollständig die Reaktion:



Läßt man nun die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur stehen, hinterbleibt reine Äthylenschwefelsäure, die nur minimale Spuren von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufweist, während Äthylschwefelsäure, wie sie nach Literaturangaben durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösung im Vakuum erhalten wird, stets nicht zu vernachlässigende Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält.

Tabelle 2.

Bildung von Äthylen aus Äthylschwefelsäure bei 99° C.

Versuchsreihe I.

Versuchsreihe II.

Zeit, Minuten	Druck in <i>mm</i> Hg
0	17
8	92
10	128
22	201
53	232
79	237
107	245
157	262
301	311

Zeit, Minuten	Druck in <i>mm</i> Hg
0	17
7	87
12	142
17	180
25	222
32	237
57	254
69	257
100	282

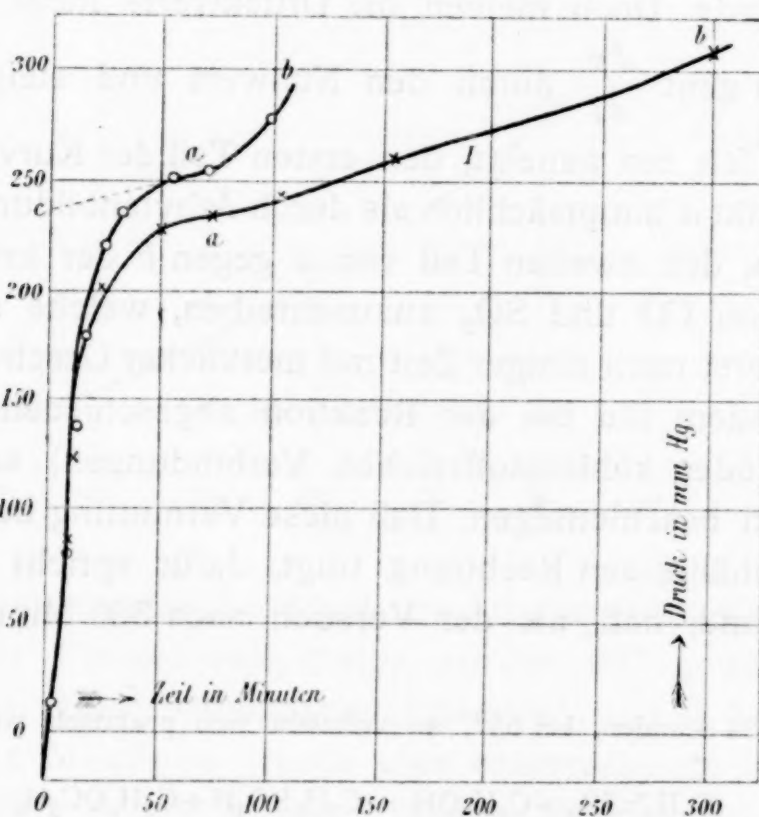


Fig. 3.

brochen worden war und das System bei Zimmertemperatur, d. i. 18° stehen gelassen wurde, Absorption eintrat bis zu einem Druck von 102 *mm* Hg. Der Teildruck der durch irreversible Reaktion gebildeten Gase betrüge, wenn wir als

Äthylendruck bei 99° den Druck von 237 *mm* Hg, der dem Wendepunkt *a* entspricht, annehmen 311—237 *mm* Hg, da 311 der Gesamtdruck zur Zeit der Unterbrechung des Versuches war, also 74 *mm* Hg. Zu diesem käme noch der der Temperatur von 18° entsprechende Äthylendruck, der sich aus Fig. 2 leicht zu 35 *mm* Hg extrapolieren läßt, der Gesamtdruck müßte also 109 *mm* Hg entsprechen, was mit dem beobachteten Wert von 102 *mm* Hg in guter Übereinstimmung steht.

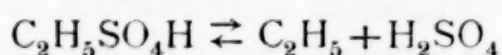
Als der Versuch bei 99° nun derart wiederholt wurde, daß nun bei Zimmertemperatur der Gasraum rasch evakuiert wurde, d. h. die irreversiblen Zersetzungsprodukte fortgeschafft wurden und der Apparat wieder auf 99° gebracht wurde, wurden für verschiedene Zeiten Drucke beobachtet, die in Versuchsreihe II der Tabelle 2 mitgeteilt sind. Die Kurve des  $\frac{dp}{dt}$  Wertes, die in Fig. 3 als Kurve II eingetragen ist, zeigt ein übereinstimmendes Bild in qualitativer Beziehung, bei den anfänglichen Zeiten auch in quantitativer. Nach etwa 20 Minuten Versuchsdauer übersteigen die Druckwerte die der Kurve I. Der Wendepunkt *a* liegt hier bei 257 *mm* Hg. Das weitere Ansteigen der Druckwerte mit der Zeit erfolgt rascher als im ersten Versuche. Dieses unterschiedliche Verhalten wäre in Summa dahin zu erklären, daß bei Wiederholung des Versuches von vorneherein genug kohlige Substanz vom ersten Versuch her vorhanden war, so daß die sekundären Nebenreaktionen, die druckvermehrend wirken, von vorneherein katalytisch beschleunigt werden.

Extrapoliert man den Teil *ab* der Kurve II, der hauptsächlich der irreversiblen Bildung der Nebenprodukte gegen die Abszisse der Zeit 0 (nach *c*) entspricht, so läßt sich ungefähr schätzen, daß die irreversiblen Nebenprodukte zu einer dem Wendepunkt *a*, der 257 *mm* Hg Gesamtdruck entspricht, zugehörigen Zeit etwa mit 17 *mm* Hg-Teildruck sich im System bemerkbar machen würden. Der Äthylendruck wäre demgemäß 240 *mm*, was mit dem früheren Versuch in bester Übereinstimmung stände.

Aus den Versuchen über Absorption und Bildung von Äthylen geht wohl hervor, daß wir berechtigt sind, für die



Äthylenbildung den reversiblen Zerfall von Äthylschwefelsäure in Äthylen und Schwefelsäure, die sich primär durch Estrifikation aus Alkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei den bei Äthylendarstellung obwaltenden Bedingungen momentan gebildet hat, nach



anzunehmen.

Natürlich liegen bei der praktischen Äthylendarstellung die Verhältnisse viel komplizierter, als die hier mitgeteilten Versuche es illustrieren. Einmal treten die irreversiblen Reaktionen der  $\text{SO}_2$ - und CO-Entwicklung unter Abscheidung kohligter Substanzen stärker hervor. Zum Zweiten reagiert der in geringer Konzentration vorhandene Alkohol, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, mit der vorhandenen Äthylschwefelsäure unter Ätherbildung. Dieser, wie gebildete  $\text{SO}_2$ , CO, wie Alkohol und Wasser, welches letzteres hauptsächlich von der Estrifikation, zum Teil auch aus dem Alkohol herrührt, bilden, jeder Stoff mit einem bestimmten Teildruck, mit dem Teildruck des Äthylen den Gesamtdruck des Systems. Unter den von mir gewählten Bedingungen würde, wie sich aus Fig. 2 extrapolatarisch ermitteln läßt, der Druck des Systems bei zirka  $180^\circ$  dem äußern Atmosphärendruck gleichkommen, also »Sieden« eintreten. Bei einer Alkohol-Schwefelsäuremischung, wie sie zur Äthylendarstellung verwendet wird, tritt dies schon bei einer Temperatur von  $160^\circ$  ein, wo der Teildruck des Äthylens etwa 560 mm Hg beträgt. Daß gleichwohl bei  $160^\circ$  schon der Druck des Systems äußeren Atmosphärendruck erreicht, rührt eben daher, daß sich die erwähnten fünf Stoffe CO,  $\text{SO}_2$ , Wasser, Alkohol und Äther jeder mit einem bestimmten Teildruck bemerkbar machen, deren Summe sich dem Äthylendruck addiert. Für die von mir angenommenen Versuchsbedingungen würde das Gasgemisch, das bei der Äthylendarstellung entweicht, demgemäß zirka 80% Äthylen enthalten. Im Verlaufe der Äthylendarstellung ändern sich natürlich die anfänglichen Versuchsbedingungen, indem sich ja hierbei Wasser im System anreichert und damit die Konzentration der Äthylschwefelsäure abnimmt.



# Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols

(II. Mitteilung)

von

**Max Bamberger und Karl Krüse.**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien und aus dem Physikalischen Kabinett der k. k. Staats-Realschule in Bozen.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1910.)

Die im Jahre 1907 von einem von uns begonnene Untersuchung<sup>1</sup> über die Radioaktivität der Mineralquellen Tirols wurde fortgesetzt und wird im nachstehenden über die Arbeiten der beiden letzten Jahre berichtet, wobei hervorgehoben werden muß, daß sich die Bestimmung der Radioaktivität nicht nur auf die Mineralquellen erstreckte, sondern auch auf die gewöhnlichen Trinkwässer, da nach den Untersuchungen von F. Henrich,<sup>2</sup> A. Schmidt<sup>3</sup> und Thomson<sup>4</sup> die Trinkwasserleitungen einiger Orte größere Aktivität besitzen als die Heilquellen.

Zur Bestimmung der Radioaktivität, welche in den meisten Fällen unmittelbar an der Quelle oder in möglichster Nähe derselben vorgenommen wurde, diente das Engler'sche Fontaktoskop.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 317.

<sup>2</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie, 17 (1904), 1757.

<sup>3</sup> Physikalische Zeitschrift, 6 (1905), 34. A. Schmidt sowie F. Henrich fanden, daß die meisten Süßwasserquellen und auch das Leitungswasser der Stadt Wiesbaden recht beträchtlich, ja zum Teil stärker radioaktiv sind als mehrere der bedeutendsten Thermalquellen Wiesbadens.

<sup>4</sup> Nature, 68 (1903), 90.

<sup>5</sup> Bei dem von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig bezogenen Apparate betrug die Kapazität des Elektroskops (Nr. 2220) 13 9.

Die in den nachstehenden Tabellen verzeichneten Zahlen geben den für einen Liter Wasser direkt beobachteten oder, da in Fällen geringere Wassermengen genommen wurden, den für einen Liter umgerechneten Potentialabfall in Volt pro eine Stunde unter Berücksichtigung des Normalverlustes und der im Versuchswasser zurückgebliebenen Emanation an. Die Stärke der Radioaktivität ist nach dem Vorschlage von Mache in elektrostatischen Einheiten verzeichnet.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Tempe- ratur in Celsius- graden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache- einheiten $i \times 10^3$
Bad Steinhof	1908	Badequelle.....	—	Phyllit	183	2·3
» »	9. IX.	Alte Badequelle (Schacht) .....	—		103	1·3
» »	7. IX.	Badequelle <sup>1</sup> .....	9·0		202·3	2·6
Langenau bei Steinhof	8. IX.	Trinkwasserquelle (gefaßt).....	9·0	Gneis, Horn- blendeschiefer	145·0	1·9
Langenau-Trenk bei Steinhof	8. IX.	Untere Quelle (in der Nähe von Wenns) .....	—		271	3·5
Wenns	8. IX.	Trinkwasserquelle (gefaßt) .....	9·5	Quarzphyllit	458	5·9
Hoch-Asten	7. VIII.	I. Trinkwasserquelle .....	6·0	»	76·6	1·0
»	7. VIII.	II. Trinkwasserquelle .....	6·0	»	65·6	0·8
Blons	21. VIII.	» Kaltes Wasser.....	—	»	79·0	1·0
Arzl	30. VIII.	Quelle des Dorfbrunnens .....	8·0	Phyllit	215·4	2·8
Wald	25. VIII.	Quelle an der Lisière des Waldes oberhalb der Ortschaft .....	11·0	»	0·0	0·0

Piller	»	—	2. IX.	» Kaltes Wasserle <sup>1,2</sup> beim Ge- meindesägewerk .....	5.0	Glimmerschiefer, Gneisphyllite	1076.6	13.8
»	»	—	2. IX.	Zweite Quelle beim Gemeinde- sägewerk .....	8.0	Hornblende- schiefer	273.5	3.52
Piller (Dorf)	»	—	2. IX.	Quelle, in einem Felde nahe dem Dorfe entspringend .....	12.0		178.2	2.3
Auf der Schön	»	—	6. IX.	I. Quelle im »Katzenloch« <sup>3</sup> ..	8.0		330.0	4.2
» » »	»	—	6. IX.	II. » » » .....	8.0		229.6	2.9
Längenfeld	Ötztal	26. VIII.	—	I. Schwefelquelle <sup>4</sup> .....	11.0		25.4	0.28
»	»	26. VIII.	—	II. Schwefelquelle (neben der I. gelegen) .....	11.5	Schiefer	18.5	0.24
»	»	26. VIII.	—	Schwefel-Eisenquelle .....	8.0		72.6	0.9
Hinterdux	Duxertal	5. IX.	—	Innere Quelle <sup>5</sup> .....	22.0		185.4	2.4
»	»	5. IX.	—	Äußere Quelle <sup>6</sup> .....	20.0		236.3	3.0

1 Die Badequelle wurde neu gefaßt.  
2 Die Abklingungskurve wird in einer nächsten Publikation mitgeteilt werden.  
3 Die Quelle kommt direkt aus dem Felsen.  
4 Die neueste Analyse stammt aus dem Jahre 1891 (J. Zehenter, Die Mineralquellen Tirols, in Zeitschrift des Ferdinands, III. Folge, 37. Heft [1893], p. 70).  
5, 6 Indifferente Thermen. Zum Badegebrauch wird gegenwärtig die weniger mächtige »Innere Quelle« benutzt. Die neueste Analyse der »Inneren Quelle« wurde 1885 von A. Kauer ausgeführt. Das Thermalwasser (Innere Quelle) enthält pro 1000 Gewichtsteile 0.1625 g Mineralsalze, stellt also ein sehr weiches Wasser dar und übertrifft in dieser Beziehung das Wasser von Gastein, das pro 1000 Gewichtsteile 0.3267 g fester Bestandteile aufweist (Zehenter, l. c., p. 61). Die Thermen von Brennerbad und von Comano enthalten 0.4419 g, beziehungsweise 0.1880 g pro 1000 Gewichtsteile.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Hinterdux	1908	Trinkwasserquelle .....	7.0	Schiefer	100.0	1.3
»	5. IX.	Quelle bei der Brücke .....	9.0	»	61.3	0.8
Bad Froy	12. IX.	Magenquelle 1 (stärkere Quelle) ..	7.5	Graphitischer Phyllit	2824	36.3
»	13. IX.	» » ..	7.5		2966	38.1
»	3. X.	» » ..	—		2867	36.9
»	—	2 » » ..	9.5		3189	41.0
»	11. IX.	» » ..	8.0		2972	38.2
»	—	Magenquelle (schwächere Quelle)	7.0	Phyllit	2265	29.0
»	12. IX.	» » ..	7.0		2359	30.3
»	13. IX.	» » ..	—		2412	31.0
»	3. X.	Eisenquelle .....	7.0		456	5.9
»	13. IX.	» » ..	—		382	4.9
»	—	Schwefelquelle .....	7.0	»	270	3.5
»	13. IX.	» » ..	—	»	277.4	3.6
»	3. X.	Theobaldquelle .....	8.0	»	304	3.9
»	13. IX.	Eisenquelle .....	7.5	»	641	8.2
Gstamerhof	13. IX.	I. starke Eisenquelle 4 ..	6.0	Quarzit-schiefer	3064	39.4
»	3. X.	I. » ..	—		3135	40.35
»	—	I. » ..	6.0		3368	43.3
	8. X.					



»	3. X.	—	II. starke Eisenquelle .....	—	»	2236	28·7
»	—	8. X.	II. » .....	7·0	»	2324·6	29·8
»	—	10. IX.	III. Starke Eisenquelle <sup>5</sup> .....	6·0	»	1276	16·4
»	3. X.	—	IV. Eisenquelle .....	—	»	510	6·6
»	3. X.	—	Wasser vom Roten Bach .....	—	—	46·0	0·6
St. Peter	14. IX.	—	Weissenbachquelle.....	7·0	Dolomit- breccie	68·0	0·9
»	14. IX.	—	Trinkwasserquelle (Zellenwirt) ..	12·0	—	94·2	1·2
»	14. IX.	—	Trinkwasserquelle beim Gasthof Kabes.....	10·5	Porphy	96·0	1·2
Milleins	14. IX.	—	Trinkwasserquelle.....	8·0	—	138	1·8
»	—	10. IX.	Kreßwasser .....	9·0	Phyllit	277·2	3·6
Spinges	23. IX.	—	Trinkwasserquelle.....	9·0	Granit	377·3	4·9
Bad Bachgart <sup>6</sup>	23. IX.	—	Obere Trinkquelle (neue Leitung)	9·5	»	574·1	7·4
»	23. IX.	—	Badequelle.....	9·5	»	307·3	4·0
»	23. IX.	—	Waldquelle .....	8·2	—	95·5	1·2

<sup>1</sup> Bei genauerer Untersuchung der Magenquelle ergab sich, daß zwei Quellen von verschiedener Mächtigkeit existieren. So ergab am 3. Oktober 1908 die stärkere, welche pro Liter einen Abdampfdruckstand von 0·186 g aufweist, eine Erziebigkeit von zirka 6 Minutenliter, die schwächere eine solche von 0·6 Minutenliter (siehe auch Monatshefte für Chemie), I. c. p. 325.

<sup>2</sup> Das Wasser konnte direkt beim Herausfließen aus dem graphitischen Phyllit gesammelt werden.

<sup>3</sup> Die Kenntnis einiger Quellen im Villnößtal verdanke ich Fräulein Marie Pimmer.

<sup>4</sup> Die Quelle hat eine Ergiebigkeit von zirka 11·9 Minutenliter und lieferte pro Liter einen Abdampfdruckstand von 0·167 g.

<sup>5</sup> Ergiebigkeit zirka 2·1 Minutenliter.

6 Zehenter, l. c., p. 30.



Quelle in der Nähe des Valser- bades an der Straße	»	—	21. IX.	Trinkwasser .....	7.0	»	311.1	4.0
Mühlbach	Pustertal	—	21. IX.	Neue Wasserleitung <sup>1</sup> .....	11.0	»	115	1.5
Vahrner Bad	Eisacktal	—	10. X.	Quelle neben Badehaus .....	8.0	—	98.9	1.3
Grauenstein- wiese bei Vahrn	Schalderer- tal	—	23. IX.	Trinkwasserquelle <sup>5</sup> .....	6.0	Phyllit	445.4	5.7
Stallwiese bei Vahrn	»	—	23. IX.	» <sup>5</sup> .....	7.5	»	348.2	4.5
Molveno	—	—	25. IX.	Trinkwasserquelle des Hotels Molveno .....	11.0	—	58.5	0.75
»	—	—	25. IX.	Wasserleitung des Hotels Molveno	12.0	—	65.0	0.83
Acqua fresca (beim Nembia- see)	—	—	25. IX.	Trinkwasserquelle .....	8.0	—	35.5	0.45

<sup>1</sup> Die letzte Untersuchung rührt von Barth und Wegscheider aus dem Jahre 1889 her (Zehenter, l. c., p. 86). Die Quelle hat eine Ergiebigkeit von 7.5 Minutenliter.

<sup>2</sup> Zehenter, l. c., p. 47.

<sup>3</sup> Quelle wurde 1835 vom Geniehauptmann Lazar Mammula aufgefunden.

<sup>4</sup> Die Analyse des Wassers wurde im Hygienischen Institut der Innsbrucker Universität ausgeführt.

<sup>5</sup> Dienen zu einer Trinkwasserleitung nach Vahrn (Neues Hotel).

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Tempe- ratur in Celsius- graden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache- einheiten $i \times 10^3$
Mitterbad	1908 29. IX.	Eisen-Arsenquelle 1	8.0	Porphy	589.2	7.6
„	— 5. VI.	„	7.8	„	506.0	6.3
„	29. IX.	Magnesiaquelle	7.5	—	236	3.04
„	29. IX.	Trinkwasserleitung	9.0	—	60	0.8
Bad Lad	— 5. VI.	Badequelle	9.8	Glimmer- schiefer	35.0	0.4
Schalderer- tal	1. X.	Augenquelle	7.5	—	130.7	1.7
Eisacktal	5. X.	Badequelle	—	Phyllit	60.5	0.78
„	5. X.	Quelle neben der Badequelle	—	„	270.2	3.5
„	5. X.	Alaunquelle	—	„	60.0	0.77
„	5. X.	Trinkwasserquelle	—	„	560.0	7.2
Raas	16. IX.	Neue Wasserleitung	11.0	—	41.2	0.53
Natz	16. IX.	Trinkwasser (Ziehbrunnen)	11.0	Granit	464	6.0
Elvas	19. IX.	Trinkwasser 3	12.0	—	98.5	1.2
Gufidaun	20. IX.	Eisenquelle im Walde	11.0	Phyllit	112.2	1.40
Valserbad	21. IX.	Badequelle	8.0	Granit	231.5	3.0
Beim Unteregger	21. IX.	I. Magenquelle	7.0	„	123.0	1.6
„	21. IX.	II. „	7.0	„	181.7	2.3



Quelle in der Nähe des Valser- bades an der Straße	»	—	21. IX.	Trinkwasser .....	7.0	»	311.1	4.0
Mühlbach	Pustertal	—	21. IX.	Neue Wasserleitung <sup>1</sup> .....	11.0	»	115	1.5
Vahrner Bad	Eisacktal	—	10. X.	Quelle neben Badhaus .....	8.0	—	98.9	1.3
Grauenstein- wiese bei Vahrn	Schaldere- tal	—	23. IX.	Trinkwasserquelle <sup>5</sup> .....	6.0	Phyllit	445.4	5.7
Stallwiese bei Vahrn	»	—	23. IX.	» 5 .....	7.5	»	348.2	4.5
Molveno	—	—	25. IX.	Trinkwasserquelle des Hotels Molveno .....	11.0	—	58.5	0.75
»	—	—	25. IX.	Wasserleitung des Hotels Molveno	12.0	—	65.0	0.83
Acqua fresca (beim Nembia- see)	—	—	25. IX.	Trinkwasserquelle .....	8.0	—	35.5	0.45

<sup>1</sup> Die letzte Untersuchung rührt von Barth und Wegscheider aus dem Jahre 1889 her (Zehenter, l. c., p. 86). Die Quelle hat eine Ergiebigkeit von 7.5 Minutenliter.

<sup>2</sup> Zehenter, l. c., p. 47.

<sup>3</sup> Quelle wurde 1835 vom Geniehauptmann Lazar Mammula aufgefunden.

<sup>4</sup> Die Analyse des Wassers wurde im Hygienischen Institut der Innsbrucker Universität ausgeführt.

<sup>5</sup> Dienen zu einer Trinkwasserleitung nach Vahrn (Neues Hotel).

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Bagni di Comano	1908					
	1909	Badequelle 1 .....	26.5	—	112.0	1.40
Madonna di Campiglio		Quellen des Grand Hôtel des Alpes:				
	27. IX.	Unterste Quelle (gefaßt) .....	5.5	Granit	120.6	1.5
	27. IX.	I. Obere Quelle .....	4.0	»	282.0	3.6
	27. IX.	II. » .....	5.0	»	226.6	2.9
Pejo	27. IX.	III. » .....	5.0	«	164.3	2.1
	28. IX.	Antica fonte di Pejo 2 (ergiebigste Quelle) .....	8.0	Gneisphyllit	298.2	3.8
	28. IX.	Antica fonte di Pejo (ergiebigste Quelle) .....	8.0	»	355.4	4.5
	28. IX.	Antica fonte di Pejo (weniger ergiebige Quelle) .....	8.0	»	326.0	4.2
Rabbi	28. IX.	Öffentlicher Brunnen .....	7.0	—	298.0	3.8
	28. IX.	Gewöhnliches Quellwasser (für Flaschenreinigung) .....	7.0	—	296.2	3.8
	29. IX.	Fonte antica 3 .....	9.0	Gneisphyllit	424.7	5.4
	29. IX.	» .....	9.0	»	336.6	4.3

Kloster Neustift	Eisacktal	—	1. X.	Wasser aus dem Ziehbrunnen im Hofe des Klosters .....	11.0	Granit	296.4	3.8
St. Peter	Grödnertal	—	5. X.	Untere Badequelle .....	11.0	Phyllit	139.0	1.8
»	»	—	5. X.	Obere Badequelle .....	10.0		225.8	2.9
»	»	—	5. X.	Trinkwasserquelle .....	9.5		133.4	1.7
»	»	—	5. X.	Quelle unterhalb des Badhauses, aus einer Höhle herauskommend	9.5		119.3	1.5
Bergbau Pfundererberg <sup>4</sup> bei Klausen	Eisacktal	7. X.	—	Liegender Schlag bei Franzschacht .....	11.0	—	903.6	11.6
	»	7. X.	—	Franzstollen, Wasser beim Mundloch herausfließend .....	8.8	—	56	0.7

<sup>1</sup> Zehenter, l. c., p. 43, berühmtes Thermalwasser, dürfte bereits den Römern bekannt gewesen sein. Die Quelle aus Murschutt über sandigen grauen Kalken der Kreideocängrenze hervorbrechend, wurde vor kurzem neu gefaßt und es konnte die Temperatur des Wassers nur in dem Reservoir ermittelt werden. Frühere Messungen ergaben 28.25°. Die neueste Analyse der Therme stammt von E. Ludwig, Wiener klinische Wochenschrift, Jahrgang 1896, Nr. 21. Siehe Näheres in Dr. R. Andreis, Le Terme di Comano, ultime osservazioni.

<sup>2</sup> Zehenter, l. c., p. 27.

<sup>3</sup> Zehenter, l. c., p. 98. Die Untersuchung der Quellen Nuova fonte di Pejo (Fontanino) und Cellentino (Val di Pejo) sowie des Fonte nuova (Val Rabbi) wird im Sommer dieses Jahres ausgeführt werden. Ebenso sollen die aus den Quellen entströmenden Gase auf Radioaktivität geprüft werden.

<sup>4</sup> »Die Erze treten auf einem komplizierten, durch mehrere Verwerfungen unterbrochenen Spaltennetz auf, das sowohl den Phyllit wie den Feldstein und Diorit durchsetzt. Die Spaltenfüllmasse bildet Quarz, Calcit, Bleiglanz, schwarze Zinkblende, Kupferkies und Eisenkies. Dabei zeigt sich, daß die Gänge im Feldstein und Schiefer vorwiegend nur Kupferkies und Eisenkies, im Diorit Zinkblende und silberhaltigen Bleiglanz führen. Die reichsten Bleierze haben 0.457% Silber und 0.77% Blei, der Kupferkies 0.120% Silber und 28% Kupfer.« (Blaas, Geologischer Führer, p. 566.)

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung		Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$	
Bergbau Pfundererberg bei Klausen	Eisacktal	1908 7. X.	1909 —	I. Liegender Schlag am Franzstollen vom zweiten Überhöhen	8·8	—	120	1·5
	»	7. X.	—	Wasser aus dem Mundloch des Theresiastollens .....	8·0	—	312	4·0
	»	7. X.	—	Wasser aus dem Theresiastollen in der Mottzeche .....	—	—	257·2	3·3
	»	7. X.	—	Theresiastollen bei der Mündung der Mottzeche .....	9·0	—	108·7	1·4
	»	7. X.	—	Wasser aus dem Katharinestollen am Mundloch .....	9·0	—	53·6	0·7
Kupferbergbau Kelchalpe <sup>1</sup> bei Kitzbühel	Wieseneckertal	—	30. VII.	Wasser aus dem Rupertistollen ..	8·0	—	43·3	0·55
		—	30. VII.	Antonistollen .....	8·0	—	131·4	1·7
		—	30. VII.	Wasser aus dem Franciscistollen	8·0	—	71·0	0·90
Kupferbergbau Schattberg <sup>2</sup> bei Kitzbühel		—	2. VIII.	Antonihauptstollen .....	10·2	—	75·0	0·96



Trinkwasser- quellen <sup>3</sup> der Stadt Brixen, zirka eine Stunde von Bad Schalders entfernt	Schalderer- tal » » »	1. X.	—	Trinkwasserquelle.....	7.1	—	328.6	4.2
		1. X.	—	» .....	7.1	—	231	3.0
		10. X.	—	» .....	—	—	318.5	4.1
		10. X.	—	» .....	—	—	294.0	3.8
Franzensfeste	Eisacktal	8. X.	—	Trinkwasser vom Ziehbrunnen im Festungsgraben.....	9.5	Granit	715	9.2
»	»	8. X.	—	Wasserschloß Nr. III südlich vom Fort A Scheibenberg.....	—	Sericitischer Quarzphylit	70.3	0.9
»	»	8. X.	—	Wasserschloß Nr. II südlich vom Fort A Scheibenberg.....	—	»	36.1	0.46

<sup>1</sup> » Im Wieseneckertale der Bergbau Kelchalpe (und Hangla) im Talgrund am nördlichen Abhange des Tristkogels (Lager von Spatheisenstein und Kupferkies, östlich streichend, südlich fallend). Das Kupfer wurde schon in vorhistorischer Zeit abgebaut.« (Blaas, l. c., p. 358.)

<sup>2</sup> » Südwestlich von der Stadt Kitzbühel das ärarische Kupferbergwerk am Schattberg, lager- und putzenförmig Kupferkies mit Quarz und Fahlerz im Grauwackenschiefer, seit dem XV. Jahrhundert im Betrieb.«

<sup>3</sup> Die neue Brixener Hochdruckwasserleitung wurde im Herbst 1900 eröffnet. In den Leitungsstollen, der eine Länge von 80 m besitzt, münden fünf Quellen. Die chemische Analyse des Wassers hat K. Senhofer ausgeführt, welche pro 1 l einen Gesamttrockenrückstand von 0.026 g ergab. Die Untersuchung über die Radioaktivität der Brixener Quellen ist noch nicht abgeschlossen, da bei der Bestimmung der Aktivität derselben keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden konnten. So wurden auch Aktivitäten von 6, 8, 11, 13 Machseeinheiten ermittelt. Auf die geologische Position der in Rede stehenden Quellen wird noch später zurückgekommen werden.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Franzensfeste	1908	Wasserschloß Nr. I südlich vom Fort A Scheibenberg.....	—	Granit	138	1·8
»	10. X.	Trinkwasserquelle 1 in der Nähe des Bahnhofes.....	7·0	»	206·4	2·6
Trinkwasserquellen der Stadt Bozen	25. IX.	Alter Schacht auf der Fuchswiese <sup>2</sup> .....	14·1	Porphyrokonglomerat	441·4	5·5
»	25. IX.	Quelle im neuen Schachtstollen Ried <sup>3</sup> .....	14·1	Quarzporphyr	255·4	3·2
»	3. VI.	Auslaufbrunnen in der Realschule	10·2	—	108·2	1·3
»	26. VI.	» » » »	10·2	—	147·2	1·8
»	8. VI.	Auslaufbrunnen in der Talfergasse Nr. 460 .....	—	—	140·4	1·7
»	24. IX.	Auslaufbrunnen in der Talfergasse Nr. 460 .....	—	—	54·6	0·7
Trinkwasser in Bozen <sup>4</sup>	6. XII.	Auslaufbrunnen in der Talfergasse Nr. 460 .....	9·0	—	158·0	2·0

Virgl 5 bei Bozen	»	13. X.	Trinkwasserquelle.....	10·1	Quarzporphyr	550·6	6·8
Eggental bei Bozen	Eggental	—	Halsquelle 6 .....	8·8	»	1384·7	17·2
	»	—	Ruslquelle 7 .....	8·2	»	144·3	1·8
Trinkwasser der Gemeinde Zwölftalgreien bei Bozen	Eisacktal	—	Auslaufbrunnen in der Bahnhofstraße Nr. 156 .....	8·6	—	31·2	0·4

- 1 Die Quelle kommt unmittelbar am Eisackufer hervor und hat eine Ergiebigkeit von zirka 33 Sekundenliter.
- 2 Dieser Sammelschacht von 8 m Tiefe vereinigt das Grundwasser der Talfer aus zwei Saugschächten.
- 3 Quelle, im neuen Stollen entspringend, läuft derzeit noch unbenützt ab.
- 4 Analyse von Brunner und Frömsdorf 1878 und E. Schneider 1907 (Das Wasser von Bozen und Umgebung. XXV. Jahresber. der k. k. Staats-Realschule in Bozen, p. 10). Die Länge der Rohrleitung vom Sammelschacht bei Bozen beträgt zirka 1700 m.
- 5 Die Quelle ist neu gefaßt, ihr Wasser verteilt sich auf drei Schächte, aus deren einem es entnommen wurde.
- 6, 7 Die Halsquelle mit einer Ergiebigkeit von zirka 36 Sekundenliter und die Ruslquelle mit 4 bis 5 Sekundenliter sind Quellen der Trinkwasserleitung der Gemeinde Zwölftalgreien bei Bozen. Die Länge der Leitung, von der Halsquelle an gerechnet, beträgt ungefähr 8000 m. Die mächtige Halsquelle fällt aus einer Porphyrfesspalte aus etwa 5 m Höhe in den Stollen herab; an dieser Stelle wurde das Wasser für die Messung entnommen. Die Analysen beider Quellen stammen von E. Schneider, 1907, l. c., p. 10.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Kühles Brunnl bei Bozen.	1908	Quelle beim Mulser 1	12.0	Tuffiger Porphyr	2035.9	25.2
	1909	„ „ „	—	„ „	1658.9	20.6
	1909	„ „ „	—	„ „	1817.0	22.5
	1909	„ „ „	10.4	„ „	1744.1	21.6
Bad Isidor bei Bozen	1908	Trinkquelle 2	6.5	Quarzporphyr	2.0	0.0
	1909	„ „ „	8.1	„ „	143.3	1.8
	1909	Schwefelquelle 3	14.3	„ „	261.4	3.2
	1909	Quelle beim Krebsstein	12.0	„ „	278.9	3.5
Gargazon Vilpian Kaltern	1908	Schwefelquelle 4	11.8	—	0.0	0.0
	1909	Pfuser Badl	8.1	Schiefer	278.8	3.5
	1909	Badequelle 5	—	—	—	—
	1909	Quelle bei Haus Nr. 7 (Villa Friedheim)	10.8	{ Glacialschutt } über Triaskalk	79.8	1.0
Bad Möders bei Sterzing	1908	Katharinenquelle in Gschwendt	6.5	Glacialschutt	62.4	0.8
	1909	„ „ „	8.0	„ „	157.6	2.0
	1909	Badequelle 6	8.2	„ „	169.8	2.1
	1909	Trinkquelle 7	—	—	—	—
Steinach am Brenner	1908	Magenwasser (Quelle außerhalb des Ortes)	6.0	—	47.8	0.6
	1909	„ „ „	15.8	Glacialschutt	0.0	0.0
	1909	Badequelle 8	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
Karlsbad in Steinach am Brenner	1908	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
Ratzes	1908	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
Bad Oberperfuß bei Kematen	1908	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—
	1909	„ „ „	—	—	—	—



Bad Rothenbrunn (Sellrainger Bad)	Sellraintal	—	25. VIII.	»	9 .....	8·5	Hornblende- schiefer	109·8	1·4
Rinn bei Hall	Unterinntal	—	9. VII.	Speckbacherquelle .....		5·6	Quarzphyllit	148·9	1·8
» » »	»	—	9. VII.	Trinkwasserquelle .....		3·8	»	107·0	1·3
Volderbad bei Hall	Voldertal	—	22. VII.	Badequelle <sup>10</sup> .....		5·8	»	79·4	1·0

<sup>1</sup> Die Quelle entspringt direkt aus dem Porphyrfels des Virgels, unmittelbar am Eisackufer und beträgt ihre Ergiebigkeit im Mittel 0·5 Minutenliter. Die Messung vom 24. Juni geschah nahe der Quelle, die anderen drei Bestimmungen wurden mit Wasser vorgenommen, das 10 Minuten weit in vollgefüllten verkorkten Flaschen getragen wurde. Eine partielle Analyse derselben hat Prof. A. Schierl (Bozen) ausgeführt. Aus derselben ist nachstehendes zu entnehmen: »Auffallend ist der Eisengeschmack, den das Wasser zur Zeit der Probeentnahme (21. Juni 1909) zeigte. Der Abdampfdruckstand pro 1 Liter beträgt 355·6 *mg*, der Glührückstand (mineralischer) 220·2 *mg*. SiO<sub>2</sub> 51·7 *mg*, CaO 51·0 *mg*, MgO 14·3 *mg*, SO<sub>3</sub> 18·1 *mg*, CO<sub>2</sub> (geb.) 102·4 *mg*, Gesamthärte 6·2. Von Chlor und Phosphorsäure sind nur Spuren vorhanden.«

<sup>2</sup> Zehenter, l. c., p. 65. Analysen der Landwirtschaftlichen Landeslehranstalt zu St. Michele a. E. (E. Schneider, l. c., p. 10.)

<sup>3</sup> Die Schwefelquelle liegt zirka 5 Minuten abseits vom Bade.

<sup>4</sup> Das Wasser der Quelle, die an der Straße von Vilpian nach Terlan entspringt, wird derzeit zu Badezwecken in Fässern nach Terlan geführt.

<sup>5</sup> Zehenter, l. c., p. 83.

<sup>6, 7</sup> Zehenter, l. c., p. 67.

<sup>8</sup> Zehenter, l. c., p. 90; die Quelle entspringt aus einem Sumpfe.

<sup>9</sup> Zehenter, l. c., p. 111.

<sup>10</sup> Zehenter, l. c., p. 125.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung		Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
	1908	1909					
Bad Baumkirchen bei Hall	Unterinntal	21. VIII.	Badequelle 1 .....	13·1	Glacialschutt	80·6	1·0
Bad Heiligkreuz bei Hall	»	23. VIII.	» 2 .....	10·1	Flußschotter	176·7	2·2
Bad Mehrn bei Brixlegg	»	21. VIII.	» 3 .....	10·7	Mergeliger Kalk	594·1	7·4
Bad Eisstein 4 bei Wörgl	»	2. VIII.	Latreinquelle .....	15·0	—	17·0	0·2
Fieberbrunn	Pillerseetal	20. VIII.	» Schwefelwasser .....	13·5	—	0·0	0·0
»	»	20. VIII.	Quelle unterhalb der Kirche .....	10·0	—	55·0	0·7
»	»	20. VIII.	» Heindlquelle .....	8·0	—	125	1·6

<sup>1</sup> Zehenter, l. c., p. 31.

<sup>2</sup> Zehenter, l. c., p. 60.

<sup>3</sup> Zehenter, l. c., p. 85. Die letzte Analyse stammt aus dem Jahre 1869 und ist von L. v. Barth ausgeführt. Aus dem Prospekt des Mineralbades Mehrn ist zu entnehmen: Die Quelle wurde 1863 entdeckt und wird seitdem zur Heilung von Gicht und Rheumatismus viel besucht. Die Zubereitung der Bäder erfolgt in der Weise, daß ein Teil des Wassers direkt aus dem Quellbassin, ein anderer aus dem Sudkessel in die Badewanne geleitet wird; der sich bildende weiße Kesselschlamm wird zu Heilzwecken versandt.

<sup>4</sup> Zehenter, l. c., p. 51.

Um festzustellen, ob einige der stärker radioaktiven Quellen sogenannte Restaktivität, d. h. einen Gehalt von radioaktiven Salzen aufweisen, wurden die betreffenden Wässer andauernd gekocht und hierauf längere Zeit in gut verschlossenen Gefäßen stehen gelassen.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Resultate verzeichnet, die mit dem Wasser der Magenquelle des Bades Froy und dem der I. Starke Eisenquelle erhalten wurden.

Bezeichnung der Quelle	Potentialabfall in Volt pro Liter und Stunde	Normal- verlust	Potential- abfall minus Normalverlust
Magenquelle (vom 10. Jänner bis 6. April 1910 stehen gelassen und von den ausgeschiedenen Flocken abfiltriert) . . . . .	45·0	25·0	20·0
I. Starke Eisenquelle (stehen gelassen vom 17. Dezember 1909 bis 10. Jänner 1910 und von den ausgeschiedenen Flocken abfiltriert) . . . . .	67·7	35·4	32·3
I. Starke Eisenquelle (stehen gelassen vom 10. Jänner bis 5. April 1910 und von den ausgeschiedenen Flocken abfiltriert) <sup>1</sup> . . . . .	76·3	47·8	28·5

Diese Zahlen lassen wohl die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß in den beiden genannten Quellen Restaktivität vorhanden ist.

Mit den soeben besprochenen zwei Wässern sowie mit der Eisen-Arsenquelle des Mitterbades als mit dem Wasser vom kühlen Brünnl (Bozen) wurden die Abklingungskurven der induzierten Aktivitäten bestimmt und sind die gefundenen Linien in den Abbildungen Fig. 1 bis 4 verzeichnet. Besonders hervorzuheben ist, daß die für die I. Starke Eisenquelle ermittelte

<sup>1</sup> F. Henrich, Über die Radioaktivität der Thermalquellen von Wiesbaden (Zeitschrift für anorganische Chemie, 65 [1909], 131).

Kurve sich sehr gut der von den Curies für Radium angegebenen anschließt.

Bezüglich der geologischen Verhältnisse der näheren Umgebung des Bades Froy kann auf das bereits in einer früheren

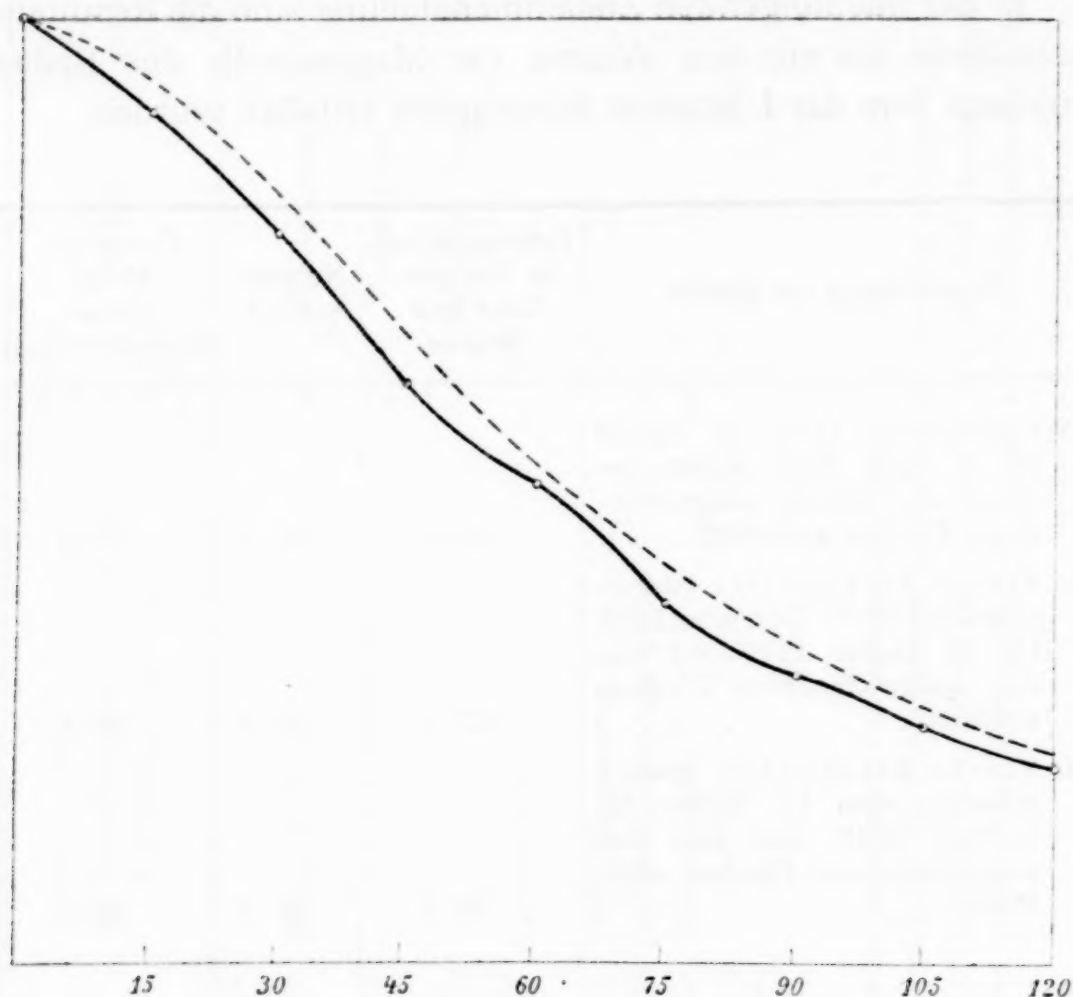


Fig. 1.

----- Radium nach Curie.

———— Magenquelle Froy.

Abhandlung<sup>1</sup> von Herrn Chefgeologen Prof. A. Rosiwal Mitgeteilte verwiesen werden.

Die geologische Position einiger Trinkwasserquellen in den Alpen schildert J. Blaas<sup>2</sup> und sei betreffs der Trinkwasser-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 329.

<sup>2</sup> J. Blaas, Über die geologische Position einiger Trinkwasserquellen in den Alpen (Zeitschrift für prakt. Geologie, 1896, p. 195. Zur geologischen Information diene vielfach J. Blaas, Geologischer Führer durch die Tiroler und Vorarlberger Alpen.



quellen der Stadt Brixen nachstehendes aus der zitierten Arbeit entnommen:

»Das Schalderertalgebiet. Die geologischen Verhältnisse sind hier sehr einfache. Das westöstliche Tal liegt im Streichen des südfallenden Phyllitmantels des Brixener Granitstockes. Der obere erweiterte Teil des Tales ist reichlich mit

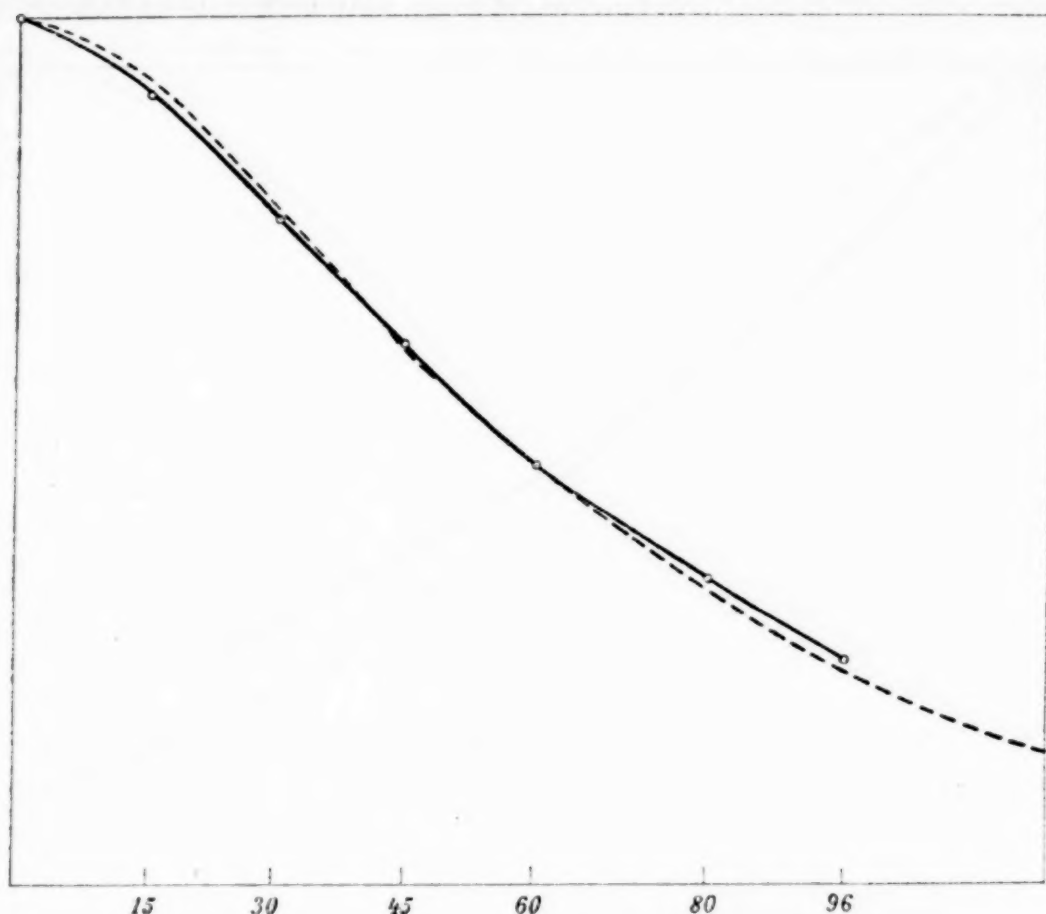


Fig. 2.

----- Radium nach Curie.

———— I. Starke Eisenquelle.

Schutt bedeckt, in welchem der Bach eben sein Bett zu vertiefen im Begriffe ist. Daher steht der Schutt zur Linken des Baches in Form einer etwa 10 m hohen Terrasse an. Wenig über dem Bachniveau brechen aus der letzteren die Quellen. Ihr Sammelgebiet ist sicher die ausgedehnte Schuttmasse, welche nicht bloß die auf die fallenden Niederschläge, sondern auch sämtliche Quellenzuflüsse aus dem unterliegenden anstehenden Gesteine aufnimmt. Dementsprechend ist auch die Ergiebigkeit eine bedeutende. Messungen vom Oktober 1894 bis September 1895 ergaben für fünf der größten Ausflüsse im Mittel zirka

55 Sekundenliter. Ihre Temperatur schwankt nicht erheblich um  $7^{\circ}\text{C.}$ , ist aber für die Höhenlage der Quellen (zirka 1450 m) eine auffallend hohe. In chemischer Hinsicht ist das Wasser für ein gutes Trinkwasser fast zu rein ( $0\cdot027\text{ g}$  Gesamtrückstand im Liter).\*

Von den Quellen, die dem Quarzporphyr entspringen, zeigen das Kühle Brünnl bei Bozen sowie die Halslquelle

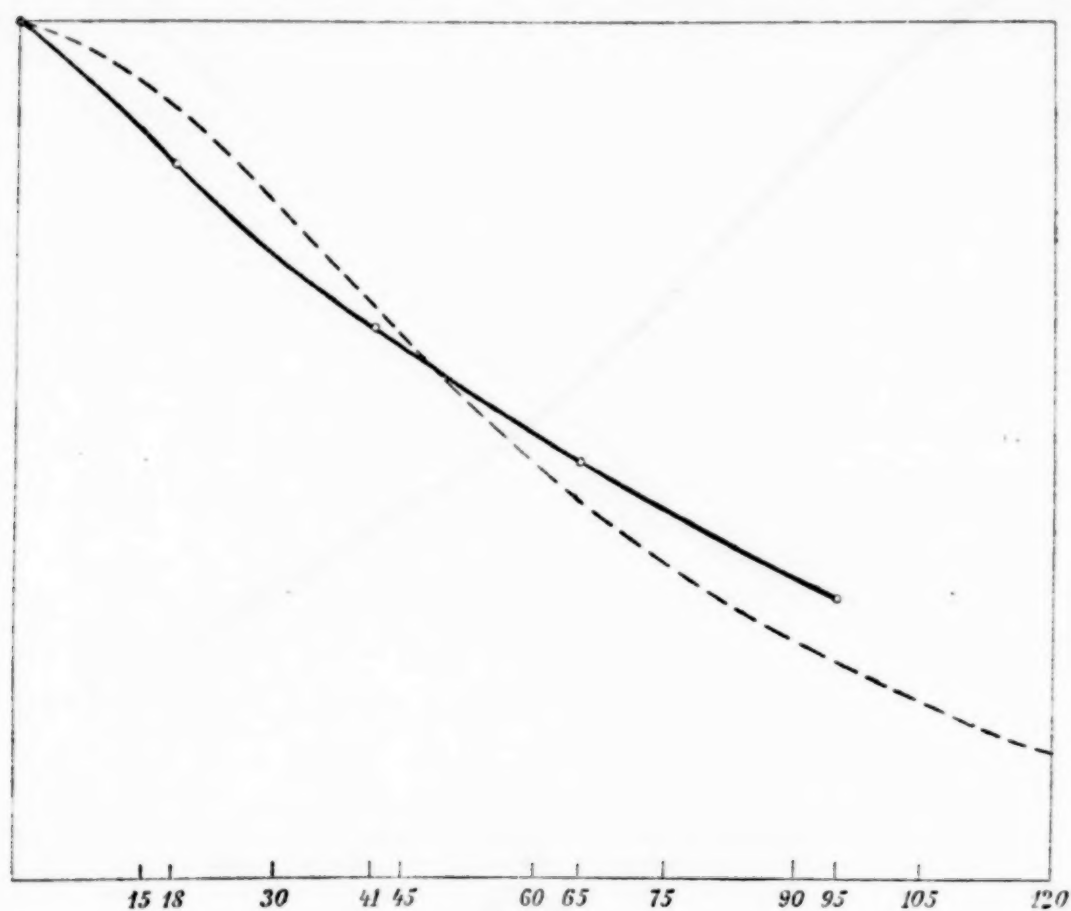


Fig. 3.

----- Radium nach Curie.

———— Arsenhaltige Quelle des Mitterbades.

im Eggentale eine verhältnismäßig hohe Radioaktivität. Das Gestein, aus dem diese Quellen entspringen, ist der Porphyrtuff des Virglstockes, der dem Eggentaler Porphyr zugerechnet wird, dem auch die Halslquelle entspringt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> J. Wolff, Ergebnisse der petrographisch-geologischen Untersuchungen des Quarzporphyrs der Umgegend von Bozen (Sitzber. der königl. preuß. Akademie der Wissenschaften, Berlin 1905). Wolff sagt darüber (p. 7): »Der Eggentaler Porphyr ist der blaurötliche Porphyr mit fleischroten Feldspateinsprenglingen des Eggentales; er tritt in dreifacher Ausbildung auf. Die

Auffallend ist für das im Kalk entspringende Wasser des Bades Mehrn die hohe Radioaktivität von 7·4 Macheinheiten; doch scheint die Ausdehnung des Kalkgesteines eine geringe zu sein, »da hart an der Grenze desselben Schiefer liegt, der durch eine Lehmschichte vom Kalk getrennt ist«.<sup>1</sup>

Nach einer gütigen Mitteilung des Herrn Prof. J. Blaas liegt Mehrn auf Mergeln und Kalken des unteren Trias, welche

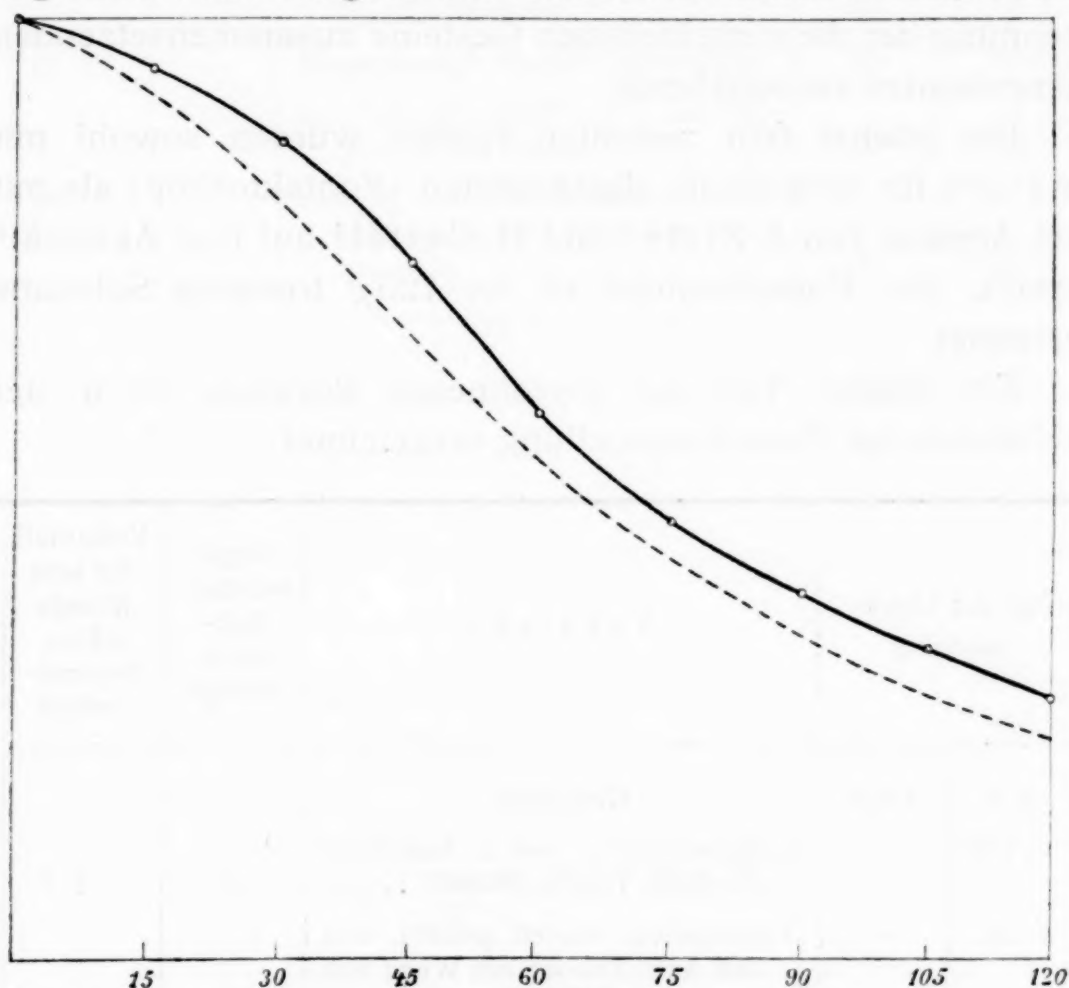


Fig. 4.

----- Radium nach Curie.

———— Wasser vom Kühlen Brünzl.

vom Alpach quer durchschnitten werden. Im südlichen Teile des Gebirges, aus dem der Alpach kommt, stehen die silberhaltigen Schwazer Dolomite, ferner die paläozoischen Wildschönauer Schiefer und schließlich Quarzphyllit und ältere krystalline Schiefer an.

breccienhafte Ausbildung, die ich nach ihrem charakteristischen Vorkommen am Virgl als Virglporphyr bezeichnen will, enthält in lichter Grundmasse zahllose scharfkantige Einschlüsse vornehmlich von Sigmundskroner und Blumauer Porphyr.« — J. Blaas, l. c., p. 217.

<sup>1</sup> Prospekt des Mineralbades »Mehn«.

### Bestimmung der Radioaktivität einiger Gesteine und Quellsedimente.

Um über den Ursprung der Radioaktivität einiger in den Tabellen verzeichneten Mineralwässer Auskunft zu erhalten, wurden zahlreiche Gesteinsproben auf ihre Aktivität geprüft und sind auch Versuche im Gange, eine mechanische Trennung der die verschiedenen Gesteine zusammensetzenden Komponenten vorzunehmen.

Die höchst fein zerteilten Proben wurden sowohl mit Engler's für feste Stoffe abgeänderten »Fontaktoskop« als mit dem Apparat von J. Elster und H. Geitel<sup>1</sup> auf ihre Aktivität<sup>2</sup> geprüft. Der Potentialabfall ist für 125 g trockene Substanz berechnet.

Ein kleiner Teil der gewonnenen Resultate ist in der nachstehenden Zusammenstellung verzeichnet:

Tag der Untersuchung		Substanz	Ange- wendete Sub- stanz- menge	Voltabfall für eine Stunde minus Normal- verlust
1908	1909	<b>Gesteine.</b>		
6. VIII.	—	Glimmerschiefer vom I. Aufschluß oberhalb Timels (Pitztal) . . . . .	50	2·7
1. IX.	—	Tonschiefer, <sup>3</sup> violett gefärbt, von den Aufschlüssen am Wege von Arzl nach Wald (Pitztal) . . . . .	50	22·0
1. IX.	—	Tonschiefer der gleichen Provenienz . . . . .	50	8·3
2. IX.	—	Tonschiefer (weiß) der gleichen Provenienz . . . . .	50	15·2
—	—	Gneis (Schön, inneres Pitztal) . . . .	50	18·8

<sup>1</sup> Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1904, p. 193.

<sup>2</sup> R. J. Strutt hat vorgeschlagen, die Gesteine behufs Ermittlung der Radioaktivität aufzuschließen. Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten wurden, sollen in einer späteren Publikation mitgeteilt werden.

<sup>3</sup> J. Blaas, Geologischer Führer durch die Tiroler und Vorarlberger Alpen, p. 447.



Tag der Untersuchung		Substanz	Ange- wendete Sub- stanz- menge	Voltabfall für eine Stunde minus Normal- verlust
1908	1909			
—	—	Gneis von der Grundmoräne des Taschachferners .....	50	0·0
18. IX.	—	Graphitischer Phyllit (Villnößtal) ..	50	27·5
—	—	Graphitischer Phyllit aus der Um- gebung des Bades Froy .....	50	76·6
26. IX.	—	Graphitischer Phyllit, aus dem die »Magenquelle« des Bades Froy entspringt <sup>1</sup> .....	50	22·5
—	—	Phyllit von der Schwefelquelle des Bades Froy .....	—	129·2
9. X.	—	Granit von Elvas .....	50	9·0
—	—	Verwitterter Granit von Spinges ..	50	30·7
—	—	Porphyry vom Mitterbad .....	40	58·6
—	—	Virgiporphyr von Bozen .....	—	38·0
<b>Sedimente.</b>				
—	29. X.	Sediment <sup>2</sup> der Schwefelquelle des Bades Froy .....	50	369·0
8. IX.	—	Sediment <sup>3</sup> von der I. starken Eisen- quelle (Villnößtal) .....	50	66·0
—	—	Absatz <sup>4</sup> von der Eisenquelle beim »Gstamer« (Villnößtal) .....	50	265·0
—	1910 12. I.	Ocker <sup>5</sup> aus dem Bergbau Pfunderer- berg .....	40	281·0
2. IX.	—	Sediment <sup>6</sup> von der Eisen-Arsen- quelle des Mitterbades .....	50	63·5
—	1909 9. XI.	Sediment <sup>7</sup> von der »Fonte antica« des Bades Rabbi .....	50	321·4

<sup>1</sup> Herr Oberleutnant Max v. Ow-Eschingen hat in dem neben der Magen-  
quelle liegenden Gestein 0·16 Prozente Titansäure nachgewiesen.

<sup>2, 3, 4, 5</sup> Die Sedimente sind zum größten Teil in Salzsäure mit tiefbrauner  
Farbe unter Entwicklung von Chlor löslich.

<sup>6, 7</sup> Partiell in Salzsäure löslich.

Tag der Untersuchung		Substanz	Ange- wendete Sub- stanz- menge	Voltabfall für eine Stunde minus Normal- verlust
—	—	»Badesalz«, <sup>1</sup> der weißrötliche Kesselschlamm des Bades Mehrn	50	32·0
—	—	Quellsediment <sup>2</sup> vom Boden des Bassins des Bades Mehrn.....	50	22·0

Es ist uns eine sehr angenehme Pflicht, den kommunalen Verwaltungen sowie den Besitzern und Direktoren der verschiedenen Bäder- und Kuranstalten den verbindlichsten Dank für das lebenswürdige Entgegenkommen, das sie uns bei Ausführung dieser Arbeit zukommen ließen, auszusprechen.

Auch Herrn Prof. A. Landsiedl, sowie den Herren R. Lindenthal und H. Obermayer sind wir zu Danke verpflichtet.

<sup>1</sup> Absatz besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat.

<sup>2</sup> Eisenschüssiger sandiger Kalkmergel.

# Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure

von

R. Kremann.

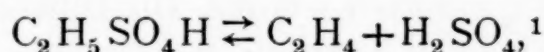
Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

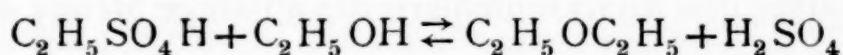
(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

## I. Das Gleichgewicht $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die genaue Kenntnis obigen primären Gleichgewichtes bietet deshalb ein gewisses theoretisches Interesse, weil der gebildete Ester, Äthylschwefelsäure, je nach den Versuchsbedingungen in Äthylen nach



beziehungsweise in Äther nach

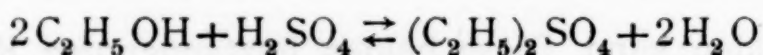


sich umbilden kann. Diese beiden letztgenannten Reaktionen gehen bei nicht allzu hohen Temperaturen (unter  $100^\circ$ ) zu nur relativ geringem Betrage, beziehungsweise mit relativ geringer Reaktionsgeschwindigkeit vor sich, so daß es gelingt, obiges primäres Gleichgewicht experimentell festzulegen. Die Kenntnis desselben bietet auch insofern ein Interesse, als Schwefelsäure mit Wasser Hydrate mit 1, 2 und 4 Mol Wasser bildet<sup>2</sup> und man vielleicht aus dem Esterifikationsgleichgewicht Schlüsse

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., 119, 17. Februar 1910.

<sup>2</sup> Pfaundler und Schnegg, Wiener Sitzungsber., 71, 18. Februar 1875; Knitsch, Chem. Ber., 34, 4069 (1897).

auf die Existenz dieser Hydrate hätte ziehen können. Zwecks Ausführung der Versuche wurden verschiedene Mengen von Schwefelsäure, die durch Ausfrieren gereinigt und konzentriert wurde,<sup>1</sup> mit wechselnden Mengen von absolutem, über Kalk entwässertem Alkohol, eventuell außerdem auch mit wechselnden Mengen Wasser in Glasphiolen eingeschlossen. Dieselben wurden bei bestimmter Temperatur so lange stehen gelassen, bis sich der Titer eines als Parallelversuch angesetzten Reaktionsgemisches nicht mehr änderte. Dies war innerhalb von 8, beziehungsweise bei Versuchen höherer Temperatur von 2 bis 3 Tagen der Fall. Dann wurde das betreffende Reaktionsgemisch möglichst bei konstanter Temperatur mit einer Aufschlemmung von  $\text{PbCO}_3$  versetzt und rasch filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Äthylschwefelsäure, die als äthylschwefelsaures Blei in Lösung war, verwendet, und zwar durch Eindampfen und Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der am Filter zurückbleibende Rückstand wurde nach dem Auswaschen — die Waschwasser wurden mit dem Filtrat vereinigt — mit  $\text{HCl}$  behandelt und der ungelöste Anteil  $\text{PbSO}_4$  neuerdings filtriert und gewogen. Aus der Menge desselben konnte die im Reaktionsgemisch vorhandene, nicht umgesetzte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ermittelt werden. Die Differenz dieser Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vermehrt um den in Äthylschwefelsäure übergegangenen Betrag und der ursprünglich abgewogenen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ergäbe außer den Analysefehlern die allfällige Menge der nach



zu Diäthylsulfat umgesetzten Säure.

Die folgende Tabelle 1 gibt die für Temperaturen von 22, 55, 72 und 96° erhaltenen Versuchsdaten wieder. Man sieht aus Spalte 10 derselben, daß die als Differenz erscheinenden, Diäthylsulfat entsprechenden Schwefelsäuremengen 0·5% nicht übersteigen, also innerhalb der Fehlergrenze der Sulfatbestimmung als Bleisulfat liegen. Die analytisch exaktere Methode der Bestimmung als Bariumsulfat konnte leider nicht

<sup>1</sup> Die also praktisch als 100prozentige Säure vorlag, wie dies auch durch Titration kontrolliert wurde.





angewendet werden, da das bei konstanter, tieferer Temperatur mit Bariumkarbonat gefällte Sulfat meist trüb durchging.

Nur in einem Falle gelang es — ich möchte sagen zufällig — eine klare Trennung der Lösung vom äthylschwefelsauren Baryt von dem Bariumcarbonat — Sulfatgemisch — zu erzielen. Man sieht bei Versuch 13 der Tabelle 1, der auf Grund dieser Bestimmung berechnet ist, daß das Manko der Schwefelsäure nur zirka 0·15% beträgt; die gebildete Menge Diäthylsulfat kann also ohne weiteres gegen die Menge Äthylschwefelsäure vernachlässigt werden. Die in den übrigen Spalten der Tabelle 1 verzeichneten Daten sind in ihrer Bedeutung durch die Überschriften ohne weiteres verständlich. Es soll nur hervorgehoben werden, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  (letzte Spalte der Tabelle) berechnet wurde, indem an Stelle der Konzentrationen die Menge der einzelnen Stoffe (die vier vorletzten Spalten der Tabelle) dividiert durch die Molekulargewichte in die bekannte Formel  $K = \frac{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alkohol}}}{C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser}}}$  eingesetzt wurden, da es sich ja hier um eine vom Volum unabhängige Reaktion handelt.

Da die Menge Diäthylsulfat, das sich theoretisch ja bilden muß, stets unter solcher Grenze bleibt, daß sie gegen die gebildete Äthylschwefelsäure — wie erwähnt — vernachlässigt werden kann, läßt sich die Reaktion der Bildung von Äthylschwefelsäure selbst in konzentrierteren Systemen bequemer titrimetrisch verfolgen. Denn pro jedem Mol umgesetzter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der Titer auf die Hälfte der einem Mol entsprechenden Zahl zurück. Folgende Tabelle 2 gibt die auf titrimetrischem Wege ermittelten Gleichgewichtsverhältnisse wieder, welche beim Mischen von reiner  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und absolutem Alkohol bei 40, beziehungsweise 51° sich einstellen.

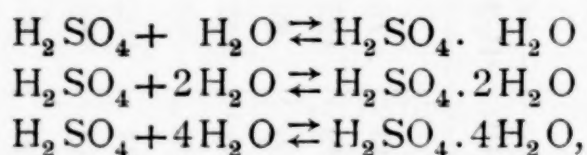
Da man so die Mengen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung erhält, sind auch die Mengen der übrigen Stoffe in gleichem Maße ausgedrückt. Zur Berechnung von  $K$  (letzte Spalte der Tabelle) sind diese Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung anstatt der Konzentrationen in obige Gleichgewichtsformel eingesetzt. A. Zaitschek<sup>1</sup> hat bereits vor Jahren

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 24, 1 (1897).

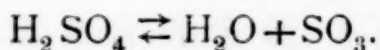




gefunden, daß die Konstante des Gleichgewichtes stark variiert, wenn man für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser die tatsächlich im Reaktionsgemisch vorhandenen Konzentrationen in obige Gleichgewichtsformeln einsetzt. Er nimmt in den wässerigen Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausschließlich die Existenz des Hydrates mit 2 Mol Wasser an, das er als »Orthosäure« bezeichnet und zieht vom Wasser, das im Gleichgewichtsgemisch vorhanden ist, die zur Bildung des Dihydrates nötige Wassermenge ab. Diesen Restbetrag von freiem Wasser setzt er als aktive Masse des Wassers in die Formel für die Gleichgewichtskonstante ein, wodurch er erst gute Konstanz erhält.<sup>1</sup> Wie erwähnt, schließt also der genannte Verfasser, daß wässerige Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, wasserreichere Hydrate in wässriger Lösung aber nicht existieren können. Letzterer Schluß erscheint im besonderen nach unserer heutigen Kenntnis von den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hydraten durchaus nicht mehr richtig. Aus dem Schmelzdiagramm geht unzweideutig die Existenz der Hydrate mit 1, 2 und 4 Mol Wasser im festen Zustande hervor. Aus der Abflachung der Maxima der Schmelzkurve, die diese Hydrate kennzeichnen, geht aber hervor, daß diese Hydrate schon bei ihrer Schmelztemperatur teilweise dissoziiert sind. Umsomehr wird, nachdem diese Hydrate unter Wärmeentwicklung sich bilden, bei höherer Temperatur die Dissoziation weiter vorgeschritten sein. In wässerigen Lösungen liegen also die Dissoziationsgleichgewichte vor:



wenn wir davon absehen, daß ja konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleichfalls nach:



Bezüglich der in Tabelle 2 mitgeteilten Versuche, bei denen die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch relativ

<sup>1</sup> Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber meinen Versuchen glaube ich dahin erklären zu sollen, daß A. Zaitschek bei seinen Versuchen teilweise den Gleichgewichtszustand nicht erreicht hat.



gering ist, darf man wohl mit einer gewissen Berechtigung in erster Linie die Existenz des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  annehmen. Rechnet man die von Pfaundler und Schnegg<sup>1</sup> sowie Pickering<sup>2</sup> gegebenen Gefrierpunkte von Wasser-Schwefelsäuremischungen derart um, daß man das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  als selbständigen Stoff betrachtet, dessen Erstarrungspunkt einmal durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das anderemal durch Wasser herabgesetzt wird, läßt sich leicht aus der Schmelzwärme  $Q$  des Hydrates, die nach Berthelot<sup>3</sup> 3680 cal. beträgt, diejenige Erstarrungs-

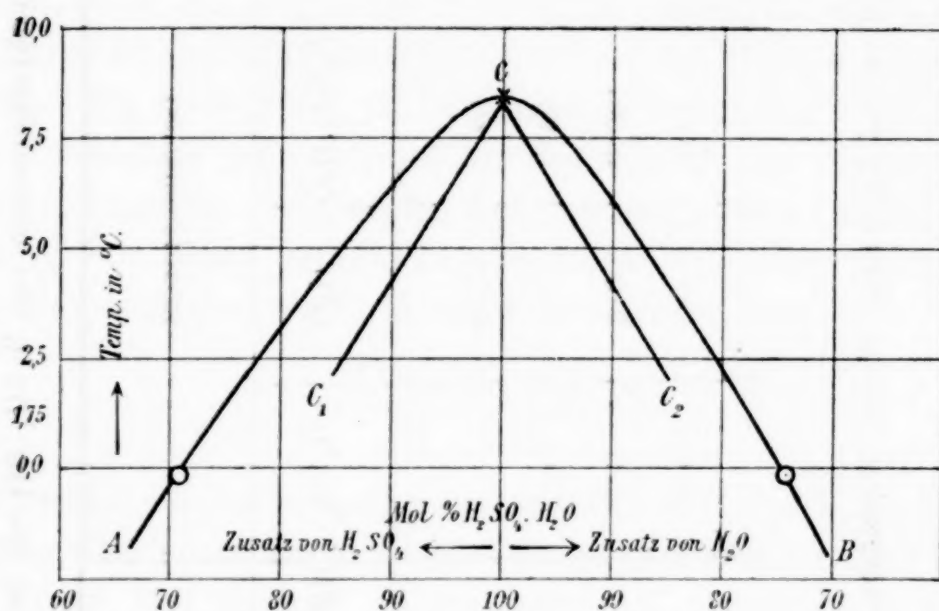


Fig. 1.

punktsdepression ermitteln für den Fall, als das Hydrat undissoziiert schmelze. Beifolgende Tabelle 3 gibt die diesbezüglichen Daten wieder. Sie sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, woselbst die Geraden  $C_1C$ , beziehungsweise  $C_2C$  die Erstarrungspunktsdepressionen angeben für den Fall des Zusatzes inerter Stoffe, beziehungsweise undissoziierten Schmelzens. Man sieht schon aus der relativ geringen Abweichung der Schmelzkurve  $ABC$ , daß das Hydrat bei seiner Schmelztemperatur nur zu geringem Bruchteil dissoziiert sein kann. Die letzte Spalte der Tabelle 3

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., 76, IIb, 351.

<sup>2</sup> Chem. Soc., 57, 331 (1890).

<sup>3</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

Tabelle 3.  
Gefrierpunktsdepression von  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HO}$  bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Gleichgewichts- temperatur fest-flüssig		Gewichtsprozent					Molekularprozent			$a_0 = \frac{RT_0^2}{\bar{Q}} \cdot \frac{x^2(1-x)}{4(T_0-T)}$
in Grad Celsius	absolut	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O		
-10.0	263	77.75	92.0	8.0	—	64.1	—	35.9	0.102	
0.0	273	80.25	95.0	5.0	—	74.4	—	25.6	0.104	
9.5	281.5	84.50	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	—	
0.0	273	88.25	74.1	—	25.9	71.1	28.9	—	0.139	

1 Nach Daten von Pfundler und Schneegs, Wiener Sitzungsber., 26, II, 351, und Pickering, Chem. Soc., 57, 331 (1890).

2 Nach Berthelot  $\bar{Q} = 3680$  cal.

<sup>1</sup> Nach Daten von Pfaundler und Schneeg, Wiener Sitzungsber., 76, II, 351, und Pickering, Chem. Soc., 57, 331 (1890).

<sup>2</sup> Nach Berthelot  $Q = 3680$  cal.

enthält die Werte des Dissoziationsgrades beim Schmelzpunkt des Hydrates, wie sie sich aus der van Laar'schen Formel

$$\alpha_0 = \frac{R \cdot T_0}{Q} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0 - T)} \quad 1$$

ermitteln lassen, einmal aus der Depression bei Zusatz von Wasser, zum zweiten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 100 Mol des Hydrates. Letzterem Wert von 0·14 ist jedenfalls die größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben, weil bei Zusatz von Wasser Verwicklungen eintreten durch Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation, die obige Formel nicht mit einbezieht. Wir kommen also zum Schluß, daß das Hydrat im Schmelzfluß, d. i. bei zirka  $8^\circ$  zu 14 $\frac{0}{0}$  dissoziiert ist. Versuche mit Ehrlich<sup>2</sup> hatten es wahrscheinlich gemacht, daß bei zirka  $128^\circ$  das Hydrat praktisch vollständig zerfallen ist, nehmen wir schätzungsweise an zu 9 $\frac{0}{0}$ . Für diese beiden Temperaturen läßt sich hieraus die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Dissoziation nach

$$\frac{(1-x)^2}{x} = K \cdot V$$

berechnen, wo  $x$  die Menge des Hydrates,  $V$  das Volumen des Systems bedeutet. Da je ein Mol Säure und Wasser, also 2 Mole zu einem Mol Hydrat zusammentreten, können wir für das Volumen  $2-x$  setzen, also  $K = \frac{(1-x)^2}{(2-x) \cdot x}$ . Nach der Formel  $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  läßt sich aus den Gleichgewichtskonstanten für die Temperaturen  $8\cdot5$  und  $128^\circ$  die Wärmetönung  $Q$  für die Hydratbildung nach

$$Q = - \frac{4\cdot58(\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

zu 9890 cal.<sup>3</sup> berechnen. Unter Kenntnis dieses Wertes lassen sich nun für eine Reihe aller dazwischen liegenden Temperaturen

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitzungsber., 116, IIb, 25. April 1907.

<sup>2</sup> R. Kremann, ebenda, 116, IIb, 25. April 1907.

<sup>3</sup> Pfaundler findet bei  $18^\circ$  die Mischungswärme äquivalenter Mengen von Wasser und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für 1 g = 69 cal., für 1 Mol also 8000 cal. Da bei  $18^\circ$ , wie sich aus folgender Tabelle 4 ableiten läßt, der Dissoziationsgrad 0·2

die Konstanten des Dissoziationsgleichgewichtes  $K_t$ , beziehungsweise die Dissoziationsgrade ermitteln. Die betreffenden Werte sind in nachstehender Tabelle 4 mitgeteilt.

Tabelle 4.

Temperatur		$k_t$	Dissoziations- anteil $x$	Dissoziations- anteil $1-x$
in Grad Celsius	absolut			
8.5	281.0	0.0215	0.86	0.14
18.0	291.0	0.0395	0.80	0.20
40.0	313.0	0.1318	0.66	0.34
55.0	328.0	0.2734	0.50	0.46
72.0	345.0	0.6249	0.38	0.62
100.0	373.0	1.713	0.20	0.79
128.0	401.0	4.26	0.10	0.90

Mit Hilfe der Dissoziationsgrade läßt sich nun der Einfluß der Hydratbildung auf die Gleichgewichtskonstante untersuchen, was im Hinblick auf die Annahme von A. Zaitschek trotz der von mir gefundenen Konstanz derselben bei Nicht-

ist, würde sich die nach obiger Formel erhaltene, auf 1 Mol bezügliche Wärmemenge  $Q = 9890$  cal. um ein Fünftel verringern, wenn wir die Bildungswärme bei  $18^\circ$  schätzen wollen. Es resultiert aus  $Q$  dann der Wert der Mischungswärme für  $18^\circ$  zu  $7912$  cal., vorausgesetzt, daß wir der gesamten Mischungswärme die Bedeutung der Bildungswärme des Hydrates zusprechen, was mit obigem Werte von Pfaundler im Hinblick darauf, daß es sich bei meinen Werten nur um Schätzwerte handelt, in bester Übereinstimmung steht. Ich hatte vor einiger Zeit aus den Messungen der spezifischen Wärmen des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Wiener Sitzungsber., 116, II b, 25. April 1907) geschlossen, daß die Hydratbildung kaum von merklicher Wärmetönung begleitet sein kann, weil die spezifischen Wärmen bei verschiedenen Temperaturen keine merklichen Unterschiede aufweisen. Doch lassen sich beide Resultate vereinen unter der Annahme, daß die bei der Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser entstehende Wärme wohl die Bildungswärme des Hydrates ist, der Lösungsvorgang des Hydrates aber in seinen Dissoziationsprodukten von negativer, der Größenordnung nach gleicher Wärmetönung begleitet ist, so daß Bildung und Zerfall des Hydrates bei der Messung der spezifischen Wärmen nicht oder nur zum geringeren Teile zum Ausdrucke kommt, als seinerzeit vermutet wurde.



berücksichtigung allfälliger Hydratbildung wünschenswert erscheint. Für eine Temperatur von 51° läßt sich aus Tabelle 4 für  $K$  die Konstante der Hydratdissoziation zu rund 0·213 interpolieren. In der folgenden Tabelle 5 sind nun die für 51° erhaltenen Mengen von Alkohol  $a$ , Schwefelsäure  $s$ , Äthylschwefelsäure  $e$  und Wasser  $w$  für den Gleichgewichtszustand in Kubikzentimeter  $1/10$  molarer Lösung eingetragen. Nach der Formel:

$$\frac{(s-x)(w-x)}{(s+w+a+e-x)x} = 0\cdot213$$

läßt sich die Menge des bei den einzelnen Versuchen vorhandenen Hydrates  $x$  in Kubikzentimetern  $1/10$  molarer Lösung ermitteln.

Tabelle 5.

Reaktionsgemisch nach der Reaktion in Kubikzentimeter $1/10$ molarer Lösung				$K$	Konzentration des Hydrates in Kubik- zentimeter $1/10$ mola- rer Lösung	$K = \frac{C_S \cdot C_A}{C_E \cdot C_W - Hy}$	$K = \frac{C_S \cdot C_A}{C_E \cdot C_W - Hy}$
$H_2SO_4$	$C_2H_5OH$	$C_2H_5SO_4 \cdot H$	$H_2O$				
5·8	1546·0	68·1	68·1	1·9	1·0	1·6	1·9
13·0	380·4	54·6	54·6	1·6	1·8	1·5	1·7
25·6	169·2	55·8	55·8	1·4	11·4	0·99	1·8
80·5	105·5	72·2	72·2	1·7	41·6	1·9	3·8

Die diesbezüglichen so berechneten Werte  $x$  sind in der sechsten Spalte der Tabelle 5 eingetragen. Zieht man nun von der am Gleichgewicht beteiligten Menge Wasser die dem Hydrat entsprechende Menge ab und berechnet nun die Konstante  $K$  des Estergleichgewichtes, indem man nur das restierende Wasser einsetzt, so sieht man aus den in der letzten Spalte der Tabelle mitgeteilten Werten, daß die Konstante  $K$  schlechter stimmt; desgleichen zeigt die Konstante stärkere Abweichungen, wenn man, wie richtiger, außer vom Wasser auch von der

Säure den dem Hydrat äquivalenten Betrag abzieht, wie die Werte der vorletzten Spalte der Tabelle es zeigen.

Die beste Konstanz ergibt sich eben, wie erwähnt, wenn man die Hydratbildung außer acht läßt. Die Erklärung hierfür wäre eben darin zu finden, daß das Hydratwasser in ungefähr gleicher Stärke verseifend wirkt wie das ungebundene Wasser, die hydratisierte Säure ebenso der Esterifikation unterliegt wie die nicht hydratisierte Säure. Aus der Tatsache, daß für eine Reihe von Temperaturen zwischen 22 und 96° die Gleichgewichtskonstante zu  $1.7 \pm 0.2$  ermittelt wurde, scheint der Temperatureinfluß auf das Esterifikationsgleichgewicht nur sehr klein zu sein.

Nach Analogiefällen scheint dies nicht verwunderlich, da ja die Esterifikation im allgemeinen nur von geringer Wärmetönung begleitet ist, das Esterifikationsgleichgewicht mit der Temperatur sich nur sehr unwesentlich verschiebt. Auch diese Tatsache spricht dafür, daß die Hydratation der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keinen wesentlichen Einfluß auf das Esterifikationsgleichgewicht ausübt, denn wäre dies der Fall, so müßte eine wesentliche Änderung der Konstante mit der Temperatur zu beobachten sein, da ja der Dissoziationsgrad der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hydrate mit der Temperatur wesentlich steigt.

Nachdem nun die Gleichgewichtsverhältnisse festgelegt waren, schien es von Interesse, einmal die Zerfallgeschwindigkeit, zum zweiten die Bildungsgeschwindigkeit der Äthylschwefelsäure bei verschiedenen Versuchsbedingungen zu studieren.

## II. Kinetische Versuche im System: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ .

### a) Zerfall von Äthylschwefelsäure in wässriger Lösung bei 55 und 66°.

Die zu den Versuchen verwendete Äthylschwefelsäure wurde dadurch hergestellt, daß aus einer Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt in Wasser das Barium mit der äquivalenten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt wurde. Nach dem Absitzen des  $\text{BaSO}_4$  wurde die klare Lösung der Äthylschwefelsäure

derart verdünnt, daß eine 0·7 normale Lösung resultierte. Durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wurden 0·35-, beziehungsweise 0·176 normale Lösungen hergestellt. Andererseits wurde die 0·7 normale Lösung mit äquivalenten Mengen einer 1·0-normalen, beziehungsweise 2·0 normalen Salzsäure versetzt, so daß in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·35-, in bezug auf Salzsäure 0·5-, beziehungsweise 1·0 normale Lösungen resultierten. Von allen diesen verschiedenen Lösungen wurden je 5 oder 10  $cm^3$  in kleine, gut verschließbare Fläschchen verteilt und in Thermostaten bei 55° und 66° der Fortschritt der Reaktion titrimetrisch verfolgt. Beim Übergang von 1 Mol Äthylschwefelsäure in  $H_2SO_4$  verdoppelt sich, wie leicht einzusehen, der Titer. Dies tritt nach der Zeit  $\infty$  ein; denn es erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß infolge des großen Wasserüberschusses der Zerfall der Äthylschwefelsäure ein praktisch vollständiger sein wird. In einzelnen Zeitintervallen  $t$  wurden also die Fläschchen herausgenommen und rasch titriert. Aus den in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Titern läßt sich ohne weiteres die umgesetzte Menge  $x$  sowie die zur Zeit  $t$  nicht umgesetzte Menge  $a-x$  ermitteln. Die diesbezüglichen Daten für die Temperaturen 55 und 66° sind in den folgenden Tabellen 6 bis 13 niedergelegt.

Tabelle 6.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5  $cm^3$  0·176 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	8·80	0·00	8·80	—
2615	9·87	1·07	7·73	0·0000216
4141	10·40	1·60	7·20	0·0000211
5575	10·90	2·10	6·70	0·0000213
9907	12·35	3·55	5·25	0·0000226
12780	13·00	4·20	4·60	0·0000221
$\infty$	17·60	8·80	0·00	—
				Im Mittel = 0·000021 $k = 0·0000483$



Tabelle 7.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> 0·70 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a</i> - <i>x</i>	$\frac{k}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34·6	0·0	34·6	—
335	36·5	1·9	32·7	0·000073
1345	40·5	5·91	28·7	0·000076
2600	46·5	11·90	22·7	0·000071
4135	51·65	17·05	17·55	0·000071
5556	55·60	21·00	13·60	0·000073
7190	58·80	24·2	10·40	0·000073
9890	63·30	28·7	5·90	0·000078
∞	69·20	34·6	0·00	—
				Im Mittel = 0·000073
				<i>k</i> = 0·0000168

Tabelle 8.

Versuchstemperatur 60°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> 0·35 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a</i> - <i>x</i>	$\frac{k}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	17·5	0·00	17·5	—
1206	19·15	1·65	15·85	0·000034
2530	20·65	3·15	14·35	0·000034
3260	21·60	4·10	13·4	0·000036
4115	22·60	5·10	12·4	0·000036
5555	24·1	6·60	10·9	0·000037
8430	26·9	9·40	8·1	0·000040
9870	28·1	10·6	6·9	0·000041
∞	35·0	17·5	0·0	—
				Im Mittel = 0·000037
				<i>k</i> = 0·000085



Tabelle 9.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·35 normal, auf HCl 1·0 normal war. Nach der Zeit *t* wurden selbe mit je 3 cm<sup>3</sup> einer zirka 2 normalen NaOH vermischt und dann mit 1/10 normalem Alkali genau titriert. Diese letzten Titer sind in der Tabelle eingetragen.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter 1/10 normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	5·5	0·0	17·5	—
1320	12·2	6·7	10·8	0·000016
1585	13·1	7·6	9·9	0·000016
2041	14·6	9·1	8·4	0·000016
2837	17·2	11·7	5·8	0·000017
3420	18·1	12·65	4·8	0·000016
4269	19·6	14·1	3·4	0·000016
∞	23·0	17·5	0·0	—
				Im Mittel = 0·000016 <i>k</i> = 0·0000368

Tabelle 10.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·35 normal, auf HCl 0·5 normal war. Diese 5 cm<sup>3</sup> wurden dann für die Zeit *t* in 2 cm<sup>3</sup> zirka 2·0 normaler Lauge fließen gelassen und dann genau mit 1/10 normalem Alkali titriert. Diese Titer sind nun in der Tabelle verzeichnet.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter 1/10 normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	1·4	0·0	17·5	—
516	3·2	1·8	15·7	0·000091
1331	5·3	3·9	13·6	0·000090
1675	6·6	5·2	12·3	0·000091
2865	8·25	6·85	10·65	0·000095
3770	10·92	9·52	7·98	0·000091
5722	13·82	12·45	5·05	0·000095
7296	15·00	13·60	3·90	0·000089
∞	18·90	17·50	0·00	—
				Im Mittel = 0·000092 <i>k</i> = 0·0000211

Tabelle 11.

Versuchstemperatur 55°. Je 10 cm<sup>3</sup> 0·344 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34·40	0·00	34·40	—
1315	35·20	0·80	33·60	0·0000078
2868	36·05	1·65	32·75	0·0000075
5577	37·62	3·22	31·18	0·0000078
8090	38·85	4·45	29·95	0·0000075
12915	41·30	6·90	27·50	0·0000075
17290	43·40	9·00	25·40	0·0000076
21530	45·90	11·50	22·90	0·0000082
∞	68·80	34·40	0·00	—
				Im Mittel = 0·0000077 <i>k</i> = 0·0000177

Tabelle 12.

Versuchstemperatur 55°. Je 5 cm<sup>3</sup> 0·7 normaler Lösung von Äthylschwefelsäure.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34·7	0·0	34·7	—
2740	37·5	2·8	31·9	0·000013
5325	40·2	5·5	29·2	0·000014
8650	43·4	8·7	26·0	0·000014
12915	47·2	12·5	22·2	0·000015
19980	52·3	17·6	17·1	0·000015
∞	69·4	34·7	0·0	—
				Im Mittel = 0·0000145 <i>k</i> = 0·0000341

Tabelle 13.

Versuchstemperatur 55°. Reaktionsgemisch: Je 10 cm<sup>3</sup> einer in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·347 normalen, auf HCl 1 normalen Lösung. Diese wurden in 5 cm<sup>3</sup> zirka 2 normaler Lauge gegeben und dann mit 1/10 normaler Lauge genau titriert. Letztere Daten sind in der Tabelle eingetragen.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter 1/10 normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a</i> - <i>x</i>	$\frac{k}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	33·2	0·0	34·7	—
2875	39·5	6·3	28·4	0·000030
5550	44·35	11·15	23·55	0·000030
6840	45·80	12·6	21·1	0·000029
9865	50·00	16·8	17·9	0·000029
14205	54·90	21·7	13·0	0·000030
∞	67·90	34·7	0·0	—
				Im Mittel = 0·000030 <i>k</i> = 0·000069

Die Geschwindigkeitskonstante ist nach folgenden Überlegungen ermittelt worden. Die Reaktion ist monomolekular, weil der zweite reagierende Stoff, Wasser, während der Reaktion konstant bleibt. Die Äthylschwefelsäure sendet aber proportional ihrer Konzentration H-Ionen in Lösung, die die Zerfallgeschwindigkeit des Esters katalytisch beschleunigen. Wir hätten es also mit einer autokatalytischen Reaktion erster Ordnung zu tun, welche der Gleichung  $\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(a-x)](a-x)$ , beziehungsweise in integrierter Form

$$\frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{a[k_1 + k_2(a-x)]}{(k_1 + k_2 a)(a-x)} = t$$

gehorcht. Eine unabhängige Bestimmung von *k*<sub>1</sub> oder *k*<sub>2</sub> gestattet selbe nicht ohne weiteres. Da aber in unserem Falle für jedes Mol umgesetzter Äthylschwefelsäure eine äquivalente Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht, können wir unter der Voraussetzung,

daß in erster Annäherung beide Säuren von gleicher Stärke sind, obige Geschwindigkeitsgleichung vereinfachen zu:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 a](a - x)$$

$k_1$  bedeutet hier den Geschwindigkeitskoeffizienten, welcher der Reaktion ohne katalytische Beschleunigung zukommen würde,  $k_2$  den der katalytischen Beschleunigung entsprechenden Koeffizienten,  $a$  ist die Anfangskonzentration der H-Ionen, die der vorhandenen Menge Äthylschwefelsäure proportional gesetzt wurden. Während des Reaktionsverlaufes kann selbe in erster Annäherung als konstant angesehen werden, da ja an Stelle der Äthylschwefelsäure eine äquivalente Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt. Setzen wir nun  $(k_1 + k_2 a) = k$ , so folgt durch Integration

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

beziehungsweise

$$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Diese Werte von  $\frac{k}{2.3}$  sind in der letzten Spalte der Tabellen 6 bis 13 eingetragen. Man sieht, daß die Konstanz anfangs eine recht gute ist und nur gegen Ende der Reaktion Steigen der Konstanten zu beobachten ist. Dies erklärt sich eben dadurch, daß obige Voraussetzung der Konstanz der H-Ionen während des gesamten Reaktionsverlaufes nicht vollkommen zutrifft, sondern eine geringe Zunahme derselben erfolgt. Wie aus beistehender Tabelle zu ersehen ist, kann im Ausdruck  $k_1 + k_2 a = k$ ,  $k_1$  gegenüber  $k_2$  vernachlässigt werden, was aus der annähernd direkten Proportionalität von  $k$  zu  $a$  hervorgeht. Man sieht also, daß Äthylschwefelsäure als solche ebenso beständig ist wie die meisten anderen neutralen Ester. Ihr relativ leichter Zerfall ist eben nur durch die stets vorhandenen, katalytisch wirkenden H-Ionen bedingt. Zu bemerken wäre nur der relativ hohe Temperaturkoeffizient dieser Reaktion, der pro  $10^\circ$  im Mittel 4.5 beträgt.



Konzentrationen			66°		55°	
Anfangskonzentration der Äthylschwefelsäure	Zugegebene Menge HCl	Normalität der H-Ionen	$k = k_1 + k_2 a$	$\frac{k}{k_2} = \frac{a}{a}$	$k = k_1 + k_2 a$	$\frac{k}{k_2} = \frac{a}{a}$
0·176 n.	—	0·176 n.	0·000048	0·00027	—	—
0·35 n.	—	0·35 n.	0·000085	0·00024	0·0000177	0·000050
0·70 n.	—	0·70 n.	0·000168	0·00024	0·0000341	0·000049
0·35 n.	0·5 n.	0·85 n.	0·000211	0·00025	—	—
0·35 n.	1·0 n.	1·35 n.	0·000368	0·00027	0·000069	0·000051

### b) Bildung von Äthylschwefelsäure bei 40 und 51°.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure wurde verfolgt in Mischungen von absolutem, über Kalk entwässertem Alkohol mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die durch Ausfrieren gereinigt und als eine praktisch 100prozentige vorlag. Durch Titration in verschiedenen Zeitintervallen konnte zeitlich die Bildung von Äthylschwefelsäure verfolgt werden; denn für jedes umgesetzte Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der einem Mol entsprechende Titer auf die Hälfte zurück. Die Hälfte des Anfangstiters würde also Umsetzung der gesamten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ester entsprechen. Die folgenden Tabellen 14 bis 23 geben die diesbezüglichen Versuche bei 51, beziehungsweise 40° wieder. Die für die Zeit  $t$  erhaltenen Titer sind in der zweiten Spalte der Tabellen, in der dritten die daraus berechneten umgesetzten Mengen  $x$ , beides in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung, eingetragen. Am Kopf jeder Tabelle sind die Versuchsbedingungen, wie: Temperatur, Menge des absoluten Alkohols, wie der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Gramm sowie in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung, ferner die Gesamtmolzahl  $M. Z.$  des Systems in gleicher Maßeinheit verzeichnet. Der Quotient der Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die Gesamtmolzahl gibt die jeweilige Konzentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Bildungsgeschwindigkeit gehorcht, da keiner der reagierenden Stoffe in merklichem Überschuß vorhanden ist, den Gesetzen einer bimolekularen, un-

Tabelle 14.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.745\text{ g} = 76.3\text{ cm}^3\text{ } \frac{1}{10}\text{ molar}$ .  
Molzahl = 1691.3.  $\xi_1 = 4030$ .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 7.430\text{ g} = 1615.0\text{ cm}^3\text{ } \frac{1}{10}\text{ molar}$ .  
Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.045$ .  $\xi_2 = 76$ .

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}\text{ molar}$	Um- gesetzte Menge <i>x</i>	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 1691}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}$
0	76.3	0.0	—	—	—
65	73.7	5.2	—	—	—
260	66.8	19.0	4025	70.8	0.00046
330	65.7	21.2	4011	57.0	0.00046
1345	47.5	57.6	4009	54.8	0.00042
1800	45.8	61.0	3972	18.4	0.00045
∞	40.8	71.0	3969	15.0	0.00038
					Im Mittel = 0.00046

Tabelle 15.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.693\text{ g} = 70.7\text{ cm}^3\text{ } \frac{1}{10}\text{ molar}$ .  
Molzahl = 843.7.  $\xi_1 = 1989.0$ .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3.560\text{ g} = 773.0\text{ cm}^3\text{ } \frac{1}{10}\text{ molar}$ .  
Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.084$ .  $\xi_2 = 67.0$ .

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}\text{ molar}$	Um- gesetzte Menge <i>x</i>	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 844}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	70.7	0.0	—	—	—
135	67.0	7.4	1982	59.6	0.0037
275	63.6	14.2	1975	52.8	0.0037
420	60.4	20.6	1968	46.4	0.0037
1007	51.4	38.6	1952	28.4	0.0036
1415	48.0	45.4	1944	19.0	0.0038
∞	40.3	60.8	—	—	—
					Im Mittel = 0.0037

Tabelle 16.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.622 \text{ g} = 68.9 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ .

Molzahl = 505.  $\xi_1 = 11730$ .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2.00 \text{ g} = 435.0 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ .

Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.13$ .  $\xi_2 = 69.0$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10} \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 505}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	68.9	0.0	—	—	—
120	65.7	6.4	1167	62.6	(0.00046)?
248	62.8	12.2	1160	56.8	0.00040
383	60.1	17.6	1155	51.4	0.00038
930	50.6	36.6	1136	32.4	0.00039
$\infty$	40.8	56.2	—	—	—
					Im Mittel = 0.00039

Tabelle 17.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.200 \text{ g} = 122.4 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ .

Molzahl = 503.4.  $\xi_1 = 1123$ .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1790 \text{ g} = 381.0 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ .

Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.243$ .  $\xi_2 = 100$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10} \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 503.4}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{\xi_2(\xi_1 - x)}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	122.4	0.0	—	—	—
365	104.1	36.6	1084	63.0	0.00057
405	81.1	82.6	1040	17.0	0.00059
$\infty$	80.2	84.0	—	—	—
					Im Mittel = 0.00058

Tabelle 18.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.03 \text{ g} = 105 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Molzahl = 331.  $\xi_1 = 723.7.$  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.04 \text{ g} = 226 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.317. \xi_2 = 83.3.$ 

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$kb - kz =$ $= \frac{2.3 \times 331}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1}$
0	105.2	0.0	—	—	—
35	100.7	9.0	715	74.5	0.00149
85	96.2	18.0	706	65.3	0.00135
160	88.8	32.8	691	50.5	0.00148
243	85.8	38.8	685	44.5	0.00125
$\infty$	72.9	64.6	—	—	—
					Im Mittel = 0.0014

Tabelle 19.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.520 \text{ g} = 155 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Molzahl = 333.  $\xi_1 = 718.8.$  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0.819 \text{ g} = 178 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.462. \xi_2 = 93.6.$ 

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$kb - kz =$ $= \frac{2.3 \times 333}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1}$
0	155.0	0.0	—	—	—
20	139.4	31.2	686.6	62.4	0.0092
37	132.3	47.4	670.4	46.2	0.0092
47	128.3	53.4	664.4	40.2	0.0087
78	122.5	65.0	652.8	28.6	0.0072
$\infty$	119.5	71.0	—	—	—
					Im Mittel = 0.0090



Tabelle 20.

Versuchstemperatur 51°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.724 \text{ g} = 73.9 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$

Molzahl = 1689.  $\xi_1 = 4044.$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 7.43 \text{ g} = 1615 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$

Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.046.$   $\xi_2 = 72.$

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 1689}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{\xi_1 (\xi_2 - x)}$
0	73.9	0.0	—	—	—
57	65.2	17.4	4027	54.6	0.00194
117	58.2	30.2	4014	41.8	0.00194
146	56.7	34.4	4010	37.6	0.00186
212	52.5	42.8	4001	29.2	0.00179
271	49.5	48.8	3996	23.2	0.00176
410	45.3	57.2	3987	14.8	0.00165
$\infty$	39.8	68.1	—	—	—
					Im Mittel = 0.0018

Tabelle 21.

Versuchstemperatur 51°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.493 \text{ g} = 152.7 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$

Molzahl = 331.0.  $\xi_1 = 712.9.$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0.819 \text{ g} = 178.0 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$

Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.462.$   $\xi_2 = 92.9.$

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 331}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1}$
0	152.7	0.0	—	—	—
3	145.5	14.4	708.5	78.5	0.0291
7	136.7	32.0	680.9	60.9	0.0288
11	129.3	46.8	666.1	46.1	0.0308
28	118.7	68.0	644.9	24.9	0.0276
$\infty$	116.6	72.2	—	—	—
					Im Mittel = 0.029

Tabelle 22.

Versuchstemperatur 51°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.662 \text{ g} = 67.6 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Molzahl = 503.  $\xi_1 = 1163.4.$  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2.00 \text{ g} = 435.0 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.13.$   $\xi_2 = 61.6.$ 

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 503}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1}$
0	67.6	0.0	—	—	—
30	64.4	6.2	1157	55.4	0.00154
90	59.1	17.0	1146	44.6	0.00153
142	55.1	25.0	1138	36.6	0.00161
203	51.7	31.8	1131	29.9	0.00157
258	49.8	35.6	1127	26.0	0.00147
335	46.9	41.4	1122	20.2	0.00147
420	45.3	44.6	1188	17.0	0.00136
$\infty$	40.3	54.6	—	—	—
					Im Mittel = 0.0015

Tabelle 23.

Versuchstemperatur 51.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.798 \text{ g} = 81.4 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Molzahl = 306.4.  $\xi_1 = 752.7.$  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.172 \text{ g} = 225.0 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar.}$ Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.266.$   $\xi_2 = 67.1.$ 

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 306.4}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{\xi_2 (\xi_1 - x)}{\xi_1 (\xi_2 - x)}$
0	81.4	0.0	—	—	—
18	78.2	6.4	746.3	60.7	0.00226
65.5	71.8	19.2	733.5	47.9	0.00217
107	66.5	29.8	722.9	37.3	0.00228
156	62.8	37.2	715.5	29.9	0.00217
$\infty$	53.5	55.8	—	—	—
					Im Mittel — 0.0022

vollständig verlaufenden Reaktion. Da wir die Anfangsmengen Wasser und Ester gleich 0 setzen können, ist die Reaktionsgleichung zu formulieren

$$\frac{dx}{dt} = k_b(A-x)(S-x) - k_z x^2.$$

Hier bedeutet  $A$  die Anfangskonzentration des Alkohols,  $S$  die der Säure,  $k_b$  die Teilgeschwindigkeit der Bildung,  $k_z$  die Teilgeschwindigkeit des Zerfalles. Durch Umformung erhält man:

$$\frac{dx}{k_b(AS - [A+S]x + x^2) - k_z x^2} = dt$$

oder

$$\frac{dx}{x^2 - \frac{k_b}{k_b - k_z}(A+S)x + \frac{k_b}{k_b - k_z}AS} = (k_b - k_z)dt.$$

Setzen wir nun

$$\frac{k_b}{k_b - k_z} = m = \frac{1}{1 - \frac{k_z}{k_b}},$$

so wird  $m$ , da  $\frac{k_b}{k_z}$  nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante repräsentiert, die nach Tabelle 1 und 2 im Mittel den Wert 1.7 hat,

$$m = \frac{1}{1 - \frac{1}{1.7}} = \frac{1}{1 - 0.588} = \frac{1}{0.412} = 2.427.$$

Der Nenner obiger Differentialgleichung kann nur allgemein auf die Form gebracht werden:

$$x^2 - m(A+S)x + mAS = 0,$$

woraus für

$$x = \frac{m(A+S)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{m(A+S)}{2}\right)^2 - mAS}$$

zwei Wurzeln  $\xi_1$  und  $\xi_2$  resultieren, so daß obige Differentialgleichung übergeht in

$$\frac{dx}{(x - \xi_1)(x - \xi_2)} = (k_b - k_z)dt,$$

woraus durch Integration folgt:

$$k_b - k_z = \frac{1}{t(\xi_1 - \xi_2)} \ln \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}.$$

Die Werte von  $\xi_1$  und  $\xi_2$ , die für jede Versuchsreihe je nach den Anfangskonzentrationen von Alkohol und Säure variieren, sind am Kopf jeder Tabelle verzeichnet. Sie sind berechnet, indem statt der Konzentrationen die Mengen in Kubikzentimetern  $1/_{10}$  molarer Lösung zugrunde gelegt wurden, weshalb der Faktor  $\frac{1}{t(\xi_1 - \xi_2)}$  noch mit der Gesamtmolzahl  $M_z$  zu multiplizieren ist. Nach Reduktion der natürlichen auf dekadische Logarithmen erhält man:

$$k_b - k_z = \frac{2 \cdot 3 \cdot M_z}{t(\xi_1 - \xi_2)} \cdot \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}.$$

Diese Differenzwerte der beiden entgegengesetzten Teilgeschwindigkeiten sind in der letzten Spalte der voranstehenden Tabellen verzeichnet. Aus ihnen und der Beziehung  $\frac{k_b}{k_z}$  lassen sich, wie leicht einzusehen, die Einzelwerte von  $k_b$  und  $k_z$  ermitteln; denn beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen werden bei gleichen Versuchsbedingungen gleichmäßig durch allfällige katalytische Wirkungen beeinflusst. Die Konstanten zeigen die Tendenz des Fallens gegen Ende der Reaktion. Dies ist zu erklären durch die Verzögerung der Esterifikationsgeschwindigkeit durch das bei der Reaktion gebildete Wasser.<sup>1</sup> Aus beistehender Zusammenstellung der Werte von  $k_b$  und  $k_z$  sieht man, daß mit steigender Konzentration die Esterifikation, beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit zunächst etwas abnimmt, dann langsam und beim Übergang einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von 0·24 auf 0·46 stark ansteigt. A. Kailan<sup>2</sup> hat von einem anderen Gesichtspunkte aus die Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure bei relativ geringen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen studiert. Er kommt zum analogen Resultat, daß bei

<sup>1</sup> Goldschmidt, Chem. Ber., 28, 3218 (1895).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 31 (1910).



Kon- zentration $\text{H}_2\text{SO}_4$	Temperatur 40°			Temperatur 51°		
	$(k_b - k_z)$	$k_b$	$k_z$	$(k_b - k_z)$	$k_b$	$k_z$
0·46	0·00900	0·02200	0·01300	0·0290	0·0700	0·0410
0·32	0·00140	0·00340	0·00200	—	—	—
0·24	0·00058	0·00139	0·00081	—	—	—
0·23	—	—	—	0·0022	0·0053	0·0031
0·13	0·00039	0·00095	0·00056	0·0015	0·0036	0·0021
0·084	0·00037	0·00090	0·00053	—	—	—
0·046	0·00046	0·00112	0·00066	0·0018	0·0044	0·0026

diesen geringen Konzentrationen die steigende Konzentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflusst. Gegen die Annahme, daß das Steigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen durch katalytische Wirkung der H-Ionen allein bewirkt sein kann, sprechen unter anderem die Messungen des Dissoziationsgrades der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in absolutem, d. i. 99·2prozentigem Alkohol.<sup>1</sup> Die Konzentrationen der aktiven H-Ionen sind nämlich, wie sich aus den a. a. O. mitgeteilten Daten ermitteln läßt, für Schwefelsäuren von der Konzentration 0·24 = zirka 4molar und von der Konzentration 0·084 = 1·4molar ungefähr die gleichen, 0·024, beziehungsweise 0·025. Das anfängliche Sinken und die folgende starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration dürfte auf Gründe sekundärer Natur zurückzuführen sein, etwa auf Hydratbildung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die natürlich bei größeren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen sich stärker bemerkbar macht, dynamisch zwar belanglos ist, kinetisch aber einen beschleunigenden Einfluß ausübt. Es wäre zwar noch an den Umstand zu denken gewesen, daß der angewandte Alkohol etwa 1% Wasser enthielt. Die Konzentration des Wassers wäre in den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -reichen Reaktionsgemischen absolut kleiner als in den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -armen, also alkoholreicheren Mischungen. Doch ist die Abnahme der

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., Februar 1910.

Reaktionsgeschwindigkeit in untersuchten Fällen viel zu groß, als daß selbe durch das im Alkohol enthaltene, in wechselnder Konzentration auftretende Wasser erklärt werden könnte. Zumal müßten die Konstanten gegen Ende der Reaktion ein viel stärkeres Abfallen aufweisen, als beobachtet wurde, falls die geringen wechselnden Mengen des Wassers aus dem Alkohol im Reaktionsgemisch die großen beobachteten Unterschiede erklären sollten. Die Verzögerung der Esterbildung durch Wasser wird erst bei größerem Wasserzusatz merklich. Studiert man z. B. die Esterbildung statt in absolutem Alkohol in einer äquimolekularen Mischung von Alkohol und Wasser, so ist bei genügend geringer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration die Konzentration des Wassers sowohl als des Alkohols konstant. Es gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_b(a-x) - k_z x \quad (a = \text{Anfangskonzentration der Säure}).$$

Man erhält durch Integration:

$$k_b + k_z = \frac{1}{t} \ln \frac{aK}{Ka - (1+K)x},$$

beziehungsweise

$$\frac{k_b + k_z}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}.$$

( $K = \text{Gleichgewichtskonstante} = \frac{k_b}{k_z} = 1.7$ ), also die Summe der Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit der Äthylschwefelsäure unter oben angegebenen Bedingungen. Die diesbezüglichen, bei  $51^\circ$  erhaltenen Versuche sind in beifolgender Tabelle 24 mitgeteilt.

Aus dem Werte von  $k_b + k_z = 0.000083$  und der Beziehung  $\frac{k_b}{k_z} = 1.7$  ergibt sich  $k_b$  zu  $0.000053$  und  $k_z$  zu  $0.000030$ . Man sieht, daß die Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$  etwa 50mal kleiner ist als bei Anwendung von absolutem Alkohol. Es ist einleuchtend, daß diese Verzögerung durch Wasser ebenso auch den Zerfall des Esters in gleicher Weise beeinflussen muß, da ja sonst das Wasser je nach seiner Konzentration die Gleichgewichtskonstante beeinflussen

Tabelle 24.

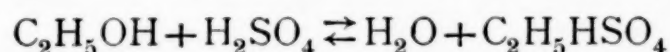
Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure in einer äquimolekularen Mischung von Wasser und Alkohol bei 51°.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Umgesetzte Menge $x$	$\frac{k_b + k_z}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{K \cdot a}{K a - (1 + K) x}$
0	62.2	0.0	—
1495	59.8	4.8	0.000038
2835	58.0	8.4	0.000037
5025	55.7	13.0	0.000035
8600	52.6	19.2	0.000034
$\infty$	51.0	22.2	—
			$\frac{k_b + k_z}{2 \cdot 3} \text{ im Mittel} = 0.000036$
			$k_b + k_z = 0.000083$

müßte. Vergleicht man die bei 51° erhaltene Zerfallskonstante  $k_z = 0.000030$ , die sich auf eine äquimolekulare Mischung von Wasser und Alkohol bezieht, mit der Zerfallsgeschwindigkeit in reinem Wasser, wie dieselbe für 51° und 0.62 molare Lösung aus der p. 27 gegebenen Übersicht berechnen läßt zu  $k'_z = \text{zirka } 0.000014$ , so sieht man, daß in reinem Wasser die Zerfallsgeschwindigkeit gleichfalls kleiner ist als in einer molekularen Mischung von Wasser und Alkohol. Wenn der Unterschied auch nicht so groß ist wie beim Übergang von absolutem Alkohol zu 50 molprozentigem, so ist dies dahin zu erklären, daß der Verzögerung durch steigende Wassermenge die damit Hand in Hand gehende Konzentrationserhöhung der katalytisch wirksamen H-Ionen entgegenwirkt, zum zweiten wahrscheinlich in 50 molprozentigem Alkohol die verzögernd wirkende Konzentration des Wassers dem Grenzwert ziemlich nahe liegt.

### Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion:



studiert und die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.



2. Dieselbe zeigt gute Konstanz, wenn man das gesamte, im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser in die Gleichgewichtskonstante einsetzt.

3. Es wurden schätzungsweise aus der Schmelzkurve des Systems Wasser-Schwefelsäure die Dissoziationsgrade des Schwefelsäurehydrates  $H_2SO_4$  bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und gezeigt, daß die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion bei Einbeziehung allfälliger Hydratbildung schlechte oder weniger gute Konstanz zeigt.

4. Es wurde die Zerfallgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gezeigt, daß dieselbe nahezu proportional der Konzentration der vorhandenen H-Ionen ist. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion ist abnorm hoch und beträgt 4·5.

5. Es wurde die Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit in Systemen aus Schwefelsäure und Alkohol bei verschiedener Schwefelsäurekonzentration studiert. Die beiden Geschwindigkeiten gehen mit steigender Schwefelsäurekonzentration durch ein schwach ausgeprägtes Minimum und steigen dann bei höherer Schwefelsäurekonzentration rapid an. Dieses Ansteigen der Geschwindigkeit kann nicht allein durch Erhöhung der H-Ionenkonzentration erklärt werden, sondern durch sekundäre Einflüsse, etwa Hydratbildung, welche dynamisch belanglos, kinetisch aber von Einfluß sein könnte.

6. Diese Geschwindigkeiten sind in den anfänglich wasserfreien Systemen zirka 50mal größer als in wässrigen. Versuche in 50prozentigem Alkohol ergaben Werte der Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit, die nahe, aber etwas höher liegen als bei den Versuchen in wässriger Lösung.

7. Auch bei genannten Systemen ist der Temperaturkoeffizient dieser Geschwindigkeiten größer, als dem normalen Wert von 2 entspricht.



## Zur Kenntnis quaternärer und quinternärer Systeme.

Das System Alkohol, Äther, Wasser, Schwefelsäure, Äthylschwefelsäure bei 0°

von

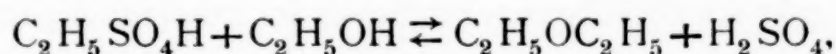
**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Gelegentlich von Versuchen über die Ätherbildung durch Einwirkung von Alkohol auf Äthylschwefelsäure nach:



über die demnächst berichtet werden soll, wurde die Beobachtung gemacht, daß nach einiger Zeit der Versuchsdauer in der zu Anfang der Reaktion homogenen Flüssigkeit Schichtenbildung eintrat. Die vier an obiger Reaktion teilnehmenden Stoffe sind in allen Verhältnissen mischbar. Die Schichtenbildung ist lediglich bedingt durch Wasserbildung nach der fast momentan sich abspielenden Reaktion der Rückbildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und der nach obiger Reaktion gebildeten Schwefelsäure.

Das in dem Reaktionsgemisch sich im Verlaufe der Zeit anreichernde Wasser grenzt bei bestimmter Temperatur ein Konzentrationsintervall der Nichtmischbarkeit der genannten fünf Stoffe ab. Um dieses Intervall in großen Zügen festzulegen, sich hierbei aber von den stets vonstatten gehenden Reaktionen frei zu machen, wurde zunächst die Versuchstemperatur von 0° gewählt. Für diese Temperatur ist anzunehmen, daß beim Zusammenbringen einzelner genannter fünf Stoffe während der

Versuchsdauer keine chemische Reaktion eintritt, so daß es gelingt, für diese Temperatur die rein physikalischen Gleichgewichte dieser Stoffe festzulegen. Es wurden im folgenden zur Abgrenzung des Konzentrationsintervalles der Nichtmischbarkeit nachstehende rein ternäre Systeme untersucht:

1. Zunehmende Löslichkeit von Äther und Wasser durch Zusatz steigender Mengen von Alkohol, wodurch das ternäre System Äther-Wasser-Alkohol bei 0° festgelegt wurde.

2. Zunehmende Löslichkeit von Äther und Wasser durch Zusatz von steigenden Mengen Schwefelsäure, wodurch das ternäre System Äther-Wasser-Schwefelsäure festgelegt wurde.

Die Methode der Versuche war die folgende: Verschiedene wechselnde Mengen von Äther und Wasser befanden sich in einer Glaseprouvette mit eingeschliffenem Glasstopfen, der zwei Öffnungen hatte. Durch die eine ging ein Glasrührer, mit dem die beiden nicht mischbaren Stoffe Äther-Wasser zu einer trüben Emulsion gerührt wurden. Durch die zweite Öffnung wurde nun tropfenweise absoluter Alkohol oder wasserfreie Schwefelsäure zugegeben, bis eben Klärung eintrat. Dieser Punkt wurde als Gleichgewichtspunkt der zwei flüssigen Phasen mit der homogenen Phase angesehen. Die zugehörigen Mengen, beziehungsweise Konzentrationen der betreffenden drei Stoffe sind in den sechs ersten Spalten der folgenden Tabellen 1 und 2 verzeichnet.

Um die graphische Darstellung quaternärer Systeme zu bewerkstelligen, bedienen wir uns nach F. Schreinemakers<sup>1</sup> eines Tetraeders, dessen vier Seitenflächen die vier ternären Gleichgewichte

1. Wasser-Alkohol-Äther,
2. Wasser-Schwefelsäure-Äther,
3. Wasser-Alkohol-Schwefelsäure,
4. Äther-Alkohol-Schwefelsäure

darstellen. Die sechs Seitenkanten entsprechen bekanntlich den sechs binären Systemen, die vier Eckpunkte des Tetraeders den vier reinen Stoffen, während alle quaternären Punkte in den vom Tetraeder eingeschlossenen Raum zu liegen kommen.

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 59, 641 (1907).

Tabelle 1.

Die ternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser und Alkohol bei 0°.

Nummer	Menge von			Gesamtmenge	Prozent			Prozent H <sub>2</sub> O bezogen auf Äther+H <sub>2</sub> O = 100 Teile	$\sqrt[3]{\frac{\text{Dasselbe} \times}{3}}$	Prozent Alkohol $\sqrt[2]{\frac{\text{Dasselbe}}{2}}$
	Äther	Wasser	Alkohol		Äther	Wasser	Alkohol			
1	7.00	0.05	0.00	7.05	99.3	0.7	0.0	—	0.4	—
2	0.10	10.00	0.00	10.10	99.0	1.0	99.0	—	57.6	—
3	7.00	1.00	2.19	10.19	68.7	9.8	21.5	12.5	7.2	15.2
4	3.50	5.00	3.42	11.92	29.4	41.9	28.7	58.8	33.9	20.3
5	2.45	7.00	3.46	12.91	19.0	54.2	26.8	74.1	42.8	18.9
6	2.17	7.00	3.34	12.51	17.3	56.0	26.7	76.4	44.1	18.9
7	4.9	3.00	3.15	11.14	44.3	27.2	28.5	38.1	22.0	20.2
8	2.1	7.00	3.26	12.36	17.0	56.6	26.4	76.9	44.4	18.7
9	1.4	8.00	2.59	11.99	11.9	66.7	21.6	84.9	49.0	15.3
10	5.6	2.00	2.83	10.43	53.7	19.2	27.1	26.3	15.2	19.2
11	0.7	9.00	1.12	10.82	6.5	83.2	10.3	92.8	53.5	73.8
12	1.05	6.00	2.07	9.12	11.5	65.8	22.7	85.1	49.1	16.1

Tabelle 2.

Die ternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser und Schwefelsäure bei 0°.

Nummer	Menge von			Gesamtmenge	Prozent			Prozent Wasser bezogen auf Äther+H <sub>2</sub> O = 100 Teile	$\sqrt[3]{\frac{\text{Dasselbe} \times}{3}}$	Prozent Alkohol $\sqrt[2]{\frac{\text{Dasselbe}}{2}}$
	Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1	2.10	3.00	3.59	8.69	24.2	34.5	41.3	58.8	33.9	29.2
2	3.50	5.00	5.61	14.11	24.8	35.4	39.8	57.5	33.2	28.2
3	5.60	2.00	5.15	12.75	43.9	15.7	40.4	26.3	15.2	28.6
4	4.55	3.50	5.34	13.39	34.0	26.1	39.9	43.4	25.1	28.3
5	2.45	6.50	6.26	15.21	16.1	42.7	41.2	72.6	41.9	29.1
6	0.70	9.00	1.84	11.54	6.1	78.0	15.9	92.8	53.6	11.2
7	6.30	1.00	4.42	11.72	53.8	8.5	37.7	13.6	7.9	26.7

Tabelle 3.

Die quaternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser, Alkohol und Schwefelsäure bei 0°.

Menge von				Gesamtmenge	Prozent				Prozent				
Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol		Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol	Äther + 1/3 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1/3 H <sub>2</sub> O	Alkohol + 1/3 H <sub>2</sub> O	Äther-Wasser 2	Alkohol-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2.8	4.0	0.92	2.76	10.39	27.0	38.5	8.5	25.7	39.8	21.7	38.5	5.3	+8.5
2.8	4.0	1.84	2.43	11.07	25.3	36.1	16.6	21.9	37.3	28.6	34.1	5.4	+2.6
2.8	4.0	2.76	1.99	11.55	24.3	34.6	23.9	17.2	35.3	35.4	28.7	5.2	-3.3
2.8	4.0	3.52	0.88	11.20	25.0	35.7	31.4	7.9	37.0	43.4	19.6	5.4	-12.8



Tabelle 4.

Die quinternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser, Alkohol, Äthylschwefelsäure und Schwefelsäure bei 0°.

Menge von				Gesamtmenge	Gewichtsprocente				P r o z e n t e				
Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol + Äthylschwefelsäure		Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol + Äthylschwefelsäure	Äther + 1/3 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1/3 H <sub>2</sub> O	Alkohol + Äthylschwefelsäure + 1/3 H <sub>2</sub> O	$\frac{\text{Äther}-\text{H}_2\text{O}}{2}$	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Alkohol} + \text{Äthylschwefelsäure}}{2}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2·87	4·0	3·68	1·50	12·05	23·8	32·2	30·5	12·5	34·9	41·6	23·5	4·7	+9
2·87	4·0	2·21	2·68	11·26	24·4	34·0	18·8	22·8	35·7	30·1	34·2	4·8	—2
2·87	4·0	0·92	3·32	11·11	25·8	36·0	8·3	29·9	37·8	20·3	41·9	5·1	—11

Tabelle 5.

Die quaternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser, Alkohol und Äthylschwefelsäure bei 0°.

Nummer	Menge von			Gesamtmenge	Prozent			Prozent Wasser bezogen auf Wasser + Alkohol + Äthylschwefelsäure = 100 Teile	$\sqrt[3]{\frac{\text{Dasselbe} \times 3}{3}}$	Prozent Alkohol $\sqrt[2]{\quad}$
	Äther	Wasser	Alkohol + Äthylschwefelsäure		Äther	Wasser	Alkohol + Äthylschwefelsäure			
1	3·57	5·0	4·61	13·18	27·0	37·9	35·0	58·3	33·6	24·7
2	3·57	2·5	3·33	9·40	38·0	26·6	35·4	41·2	23·7	25·0
3	1·75	5·0	3·86	10·61	16·5	47·1	36·4	74·4	42·6	25·7
4	0·84	5·0	2·79	8·63	9·8	57·9	32·3	85·4	49·3	22·8

Von den binären Systemen interessiert uns nur das System Äther-Wasser, weil nur diese zwei Stoffe unmischbar sind, von den vier ternären nur die Systeme 1 und 2, weil nur diese Unmischbarkeitflächen aufweisen. Tragen wir nun in den Seitenflächen eines Tetraeders von der Kantenlänge 100 *mm* die genannten zwei ternären Systeme auf, erhalten wir auf zwei Flächen die Löslichkeitskurven von Äther und Wasser bei Zusatz von Alkohol, beziehungsweise Schwefelsäure. Um die räumlichen Verhältnisse in die Ebene zu projizieren, bedienen wir uns am besten zweierlei Projektionen,<sup>1</sup> indem wir das Tetraeder auf die Wasser (*W*) entsprechende Spitze stellen und in eine der Alkohol-Äther-Schwefelsäure (*AES*)-Fläche parallele Ebene projizieren (Fig. 1), oder indem wir das Tetraeder auf die Äther-Wasser (*EW*) entsprechende Kante stellen und in eine ihr parallele Ebene projizieren (Fig. 2).

In der Fig. 1 entspricht die Äther-Wasserkante der Linie *EW*, die Äther-Alkoholkante der Linie *EA*, das gleichschenkelige Dreieck *EWA* dem ternären System Äther-Wasser-Alkohol, das Dreieck *EWS* dem System Äther-Wasser-

<sup>1</sup> Vgl. R. Kremann, Leitfaden der graphischen Chemie, Fig. 4. Bornträger, Berlin 1910.

Schwefelsäure. Um nun ternäre Gleichgewichtspunkte, wie selbe in Tabelle 1 und 2 mitgeteilt sind, in der Projektion Fig. 1 zu konstruieren, trägt man von  $E$  aus in dem um  $\frac{\sqrt{3}}{3}$  verminderten Maßstab gegenüber dem Maßstab der Raumfigur, für den  $1\% = 1 \text{ mm}$  war (Spalte 9 der Tabelle 1 und 2), den

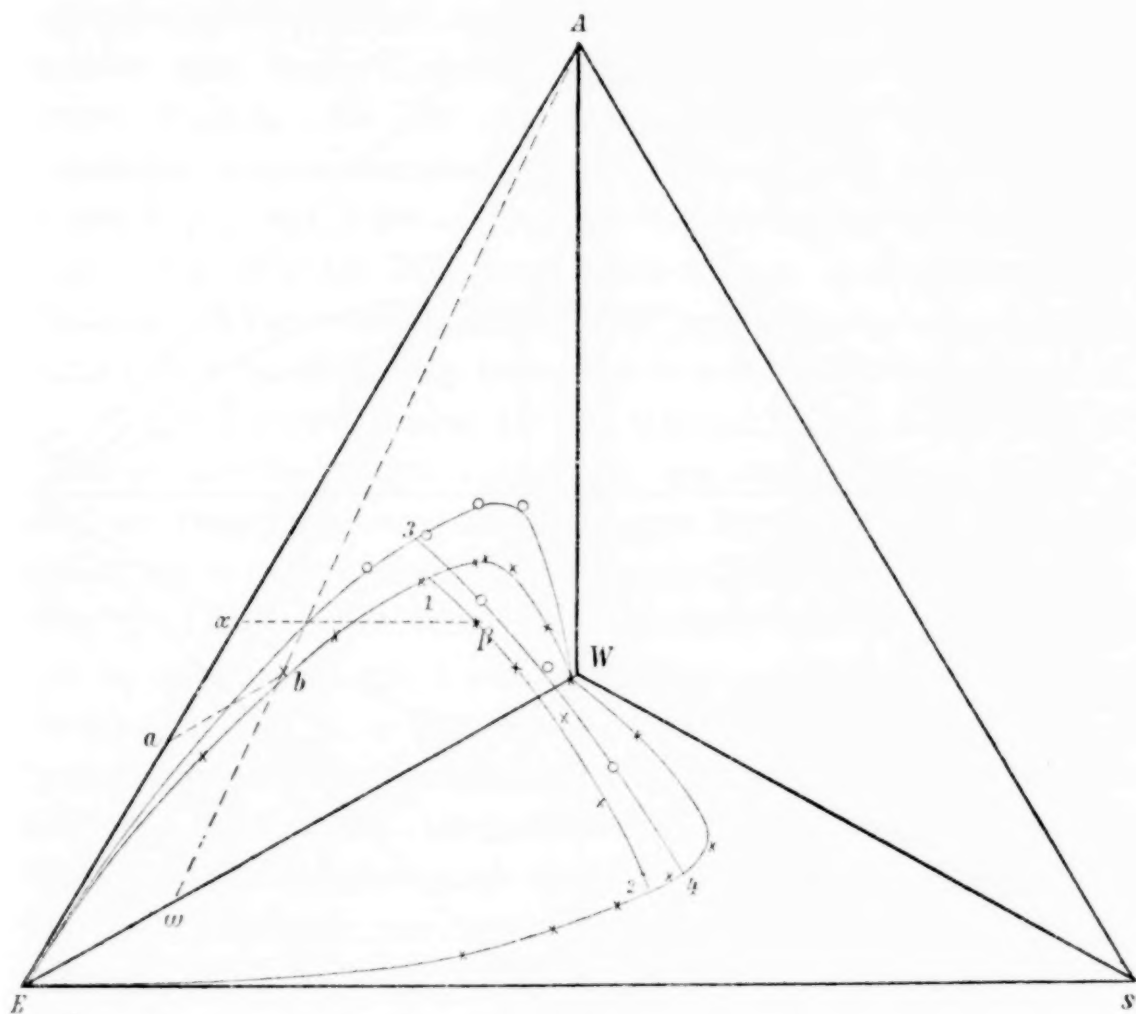


Fig. 1.

Prozentgehalt an Wasser umgerechnet auf die Mengen Wasser und Äther allein = 100 Teilen auf, etwa  $w$ , verbindet  $w$  mit  $A$  (100 Teilen, also reinem Alkohol entsprechend). Nun trägt man von  $E$  aus auf  $AE$  den Prozentgehalt an Alkohol  $a$  auf, und zwar im Maßstab der Raumfigur, zieht von  $a$  eine Parallele zu  $EW$ ; ihr Schnittpunkt  $b$  mit der Geraden  $Aw$  stellt die Konzentration des betreffenden ternären Punktes dar. Man erhält so in Fig. 1 die Projektionen der Löslichkeitskurven von Äther-Wasser bei Zusatz von Alkohol als Kurve  $E1W$ ,

beziehungsweise von Äther-Wasser bei Zusatz von Schwefelsäure als Kurve  $E2W$ .

Bei der Projektion Fig. 2 erhält man die gleichen Kurven dadurch, daß man die auf Äther-Wasser = 100 Teilen umgerechneten Prozent Wasser im Maßstab der Raumfigur (Spalte

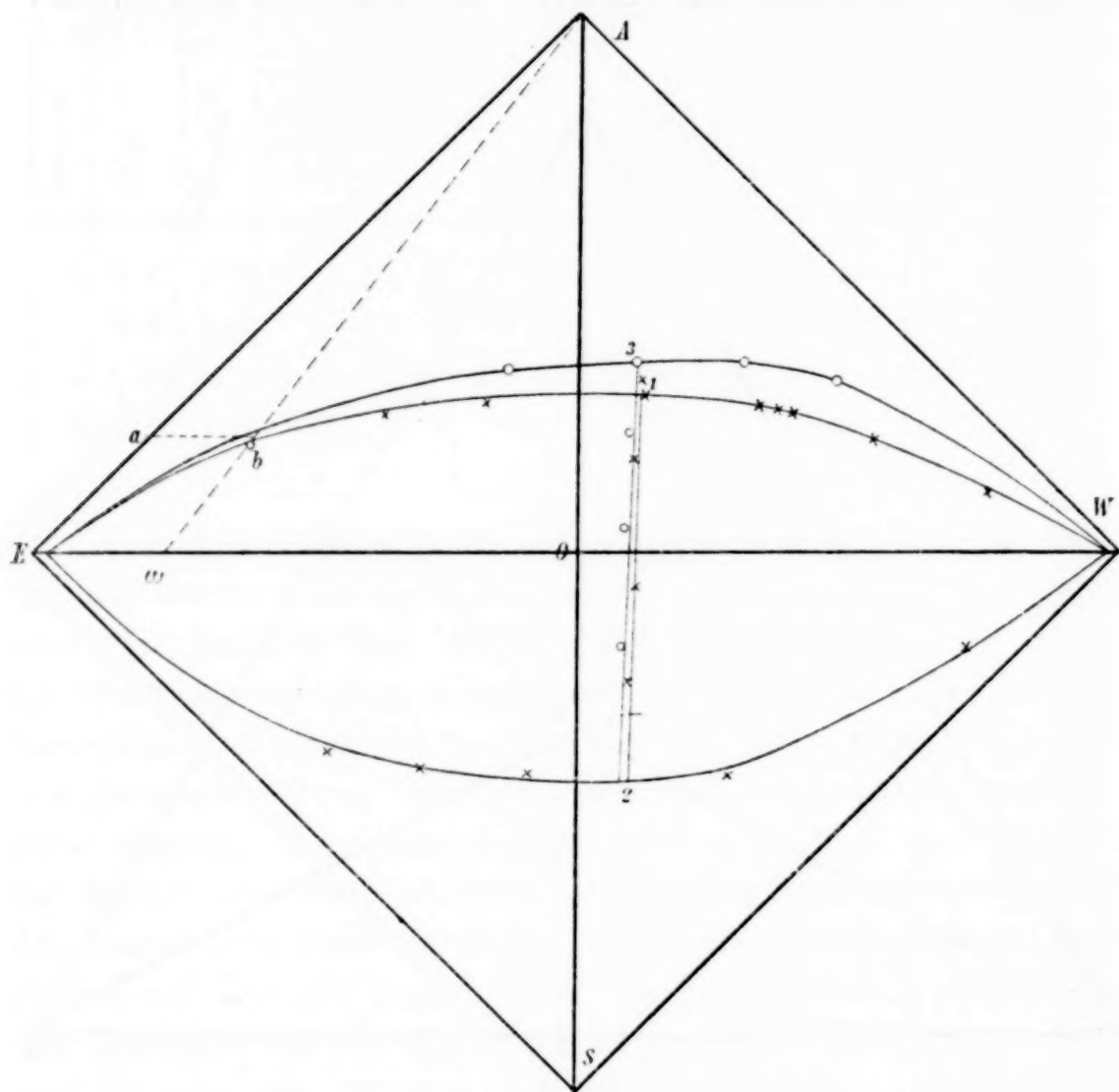


Fig. 2.

8 der Tabellen 1 und 2) von  $E$  aus aufträgt, den erhaltenen Punkt  $w$  mit  $A$  verbindet und von  $E$  aus in dem um  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  verminderten Maßstab (Spalte 10 der Tabellen 1 und 2) der Raumfigur den Prozentgehalt an Alkohol in der ternären Mischung auf  $EA$  aufträgt:  $Ea$ , von  $a$  aus eine Parallele zu  $EW$  zieht. Ihr Schnittpunkt  $b$  entspricht dann dem betreffenden Gleichgewichtspunkt. Um nun durch quaternäre Gleichgewichtspunkte das



Konzentrationsintervall der Unmischbarkeit abzugrenzen, wurden zu einer bestimmten Menge einer konstant zusammengesetzten Mischung von Äther und Wasser ( $60 \cdot 2\%$  Wasser und  $39 \cdot 8\%$  Äther) wechselnde Mengen Schwefelsäure zugegeben und in den verschiedenen Fällen nach der eingangs erwähnten Methode die Klärungspunkte bei sukzessiver Zugabe von Alkohol bestimmt. Die diesen quaternären Punkten entsprechenden Stoffmengen sowie die aus der Gesamtmenge berechneten Prozentgehalte sind in der Tabelle 3 mitgeteilt. Der geometrische Ort dieser Punkte, die bei der Raumdarstellung in dem vom Tetraeder eingeschlossenen Raum liegen, sind in Projektion in den Fig. 1 und 2 durch die Kurven 1–2 dargestellt. Dieselben sind in Fig. 1 in der Weise zu konstruieren, daß man zu den Prozentgehalten von Alkohol, Äther und Schwefelsäure je den dritten Teil des Prozentgehaltes an Wasser addiert (Spalten 10, 11, 12 der Tabelle 3) und die für Alkohol so erhaltene Zahl im Maßstab der Raumfigur von  $E$  aus auf  $AE$  aufträgt:  $\alpha$ , von  $\alpha$  aus zur Projektion der Kante  $ES$  eine Parallele zieht und auf dieser die für Schwefelsäure erhaltene Zahl (Prozent an  $H_2SO_4 + \frac{1}{3}\%$   $H_2O$ ) im Maßstab der Raumfigur von  $\alpha$  aus aufträgt. Der so erhaltene Punkt  $\beta$  entspricht dem gesuchten quaternären Punkt. In Fig. 2 erfolgt die Konstruktion der quaternären Punkte dadurch, daß man von  $O$  als Koordinatenursprung auf  $OW$  die Hälfte des Unterschiedes der Prozentgehalte von Wasser-Äther als Abszissen auf  $OA$ , die Hälfte der Differenzen der Prozentgehalte von Alkohol-Schwefelsäure als Ordinaten aufträgt.

Um nun die quaternären Gleichgewichte Äther-Wasser-Alkohol-Äthylschwefelsäure und die quinternären Gleichgewichte Äther-Wasser-Alkohol-Äthylschwefelsäure-Schwefelsäure kennen zu lernen, wurden die Versuche der Tabellen 1 und 3 in der Weise wiederholt, daß die Klärung wechselnder Mengen von Äther und Wasser, beziehungsweise die Mengen konstanten Verhältnisses von Äther und Wasser mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure statt durch Zusatz von Alkohol durch sukzessiven Zusatz einer Mischung konstanter Zusammensetzung von Alkohol und Äthylschwefelsäure ( $53 \cdot 7\%$  Alkohol und  $46 \cdot 3\%$  Äthylschwefelsäure) erzielt wurde. Die dies-

bezüglich, gleichfalls bei 0° durchgeführten Versuche sind in der Tabelle 4, beziehungsweise 5 niedergelegt.

Um die graphische Darstellung zu vereinfachen, ist die genannte Mischung von Alkohol und Äthylschwefelsäure als ein konstant zusammengesetzter, unabhängiger Bestandteil aufgefaßt worden, so daß das eigentlich quaternäre System (Tabelle 4) und das quinternäre System (Tabelle 5) durch ein ternäres, beziehungsweise quaternäres dargestellt werden kann, in denen als dritter, beziehungsweise vierter Stoff statt wie bei früheren Versuchen (Tabelle 1 und 3) reiner Alkohol, nunmehr ein Gemenge konstanter Zusammensetzung von 53·7% Alkohol und 46·3% Äthylschwefelsäure vorhanden ist. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Versuchsdaten sind dann leicht in Fig. 1 und 2 nach den früher mitgeteilten Angaben für die Konstruktion ternärer, beziehungsweise quaternärer Mischungen für die beiden Projektionen einzutragen. Die Kurven *E3W* stellen das quaternäre System Äther-Wasser-Äthylschwefelsäure-Alkohol, die Kurven 3, 4 das quinternäre System Äther-Wasser-Äthylschwefelsäure-Alkohol-Schwefelsäure dar, bei welchen Systemen, wie erwähnt, das Verhältnis zwischen Alkohol und Äthylschwefelsäure  $\frac{53\cdot7}{46\cdot3}$  ist. Für zwischenliegende Werte des Verhältnisses bis zu reinem Alkohol, wie solche für die Ätherdarstellung von Bedeutung sind, können leicht aus vorliegenden Daten durch Interpolation innerhalb der Fläche *E31W*, beziehungsweise 1, 2, 3, 4 die betreffenden Klärungskurven ermittelt werden.

---

# Über Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen

von

**Otto Morgenstern.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1910.)

Durch Angabe einer Methode für die Nitrierung der Paraoxybenzoesäure hat in der letzten Zeit Reverdin<sup>1</sup> die 3,5-Dinitro-4-oxybenzoesäure leicht zugänglich gemacht. Schon viel früher ist diese Nitrosäure — allerdings nicht rein — von Barth<sup>2</sup> durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Paraoxybenzoesäure erhalten worden. Später stellte sie dann Salkowski<sup>3</sup> aus der Chrysanissäure dar und beschrieb ausführlich die Säure und einige ihrer Derivate. In neuerer Zeit untersuchten Borsche und Böcker<sup>4</sup> die Purpuratreaktion des Äthylesters der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure.

Das der Pikrinsäure analoge Verhalten dieses Esters gegen Cyankalium ließ erwarten, daß sich bei der freien 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure selbst, ebenso wie bei dem Trinitrophenol, Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen würden erhalten lassen. Die Versuche, welche in dieser Richtung unternommen wurden, haben auch zu dem erwarteten Ziele geführt.

Es gelang, Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Acenaphten, Anthracen, Naphtalin, Pyren, Fluoren,

<sup>1</sup> Arch. des sciences phys. et nat. [4], XXV, 474 (1908); Bull. de la soc. chim., III, 591 (1908).

<sup>2</sup> Zeitschrift für Chemie (1866), 347.

<sup>3</sup> Liebig's Annalen, CLXIII, 36 (1872).

<sup>4</sup> Berl. Ber., XXXVII/4, 4389 (1904).

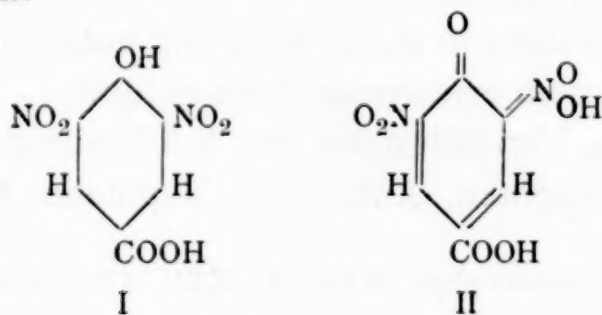


Reten, Biphenylenoxyd, Phenanthren herzustellen. Außerdem wurde die Säure mit Chinolin zur Reaktion gebracht. Die Verbindungen des Acenaphtens, Naphtalins, Pyrens und Chinolins enthalten auf ein Molekül Säure ein Molekül der anderen Komponente, während die des Fluorens, Retens, Phenanthrens und Biphenylenoxyds auf ein Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Säure enthalten. Es sei hier auf die auffällige Tatsache aufmerksam gemacht, daß sich in den untersuchten Verbindungen stets so viele Moleküle Säure vorfinden, als die andere Komponente vollständige, eigentliche Benzolringe enthält.

Sämtliche Verbindungen sind mehr oder weniger zersetzlich und werden zum Teil durch bloßes Umkrystallisieren aus 96prozentigem Alkohol zerlegt. Durch Benzol werden sie alle in kurzer Zeit schon bei Zimmertemperatur in Kohlenwasserstoff und in die in Benzol fast unlösliche Säure gespalten.

Die Verbindungen sind mehr oder minder intensiv gefärbt, während die Ausgangsmaterialien fast farblos sind. Die Angaben der verschiedenen Autoren über die Farbe der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure differieren übrigens. Salkowski<sup>1</sup> nennt sie helgelb bis hellbronze (Schmelzpunkt seines Präparates 235° bis 237°), Jackson und Ittner<sup>2</sup> hellstrohfarben (Schmelzpunkt 245° bis 246°), A. G. Perkin<sup>3</sup> farblos (Schmelzpunkt 235° bis 237°). Das reinste Präparat, das ich in Händen hatte, war weiß, aber noch immer deutlich gelbstichig und hatte den Schmelzpunkt 248·5° bis 249·5°. Seine Lösungen sind gelb gefärbt.

Nun sind für die 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure die beiden Strukturformeln



<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 163, p. 37 (1872).

<sup>2</sup> American Chemical Journal, XIX, 31 (1897).

<sup>3</sup> Journal of the brit. Chem. Society, LXXIII, 1025 (1898).



möglich. Der dem Strukturbild I entsprechende Körper müßte nach den Ansichten von Hantzsch farblos, der dem Bilde II entsprechende gefärbt sein. Die gelblichweiße Farbe (Merochromoverbindung) wäre dann mit dem Vorherrschen der ersten, die gelbe Farbe mit dem Vorherrschen der zweiten Modifikation zu erklären. Das Gleichgewicht zwischen beiden scheint sich bei niederen Temperaturen zugunsten der farblosen Verbindung zu verschieben.

Das neutrale Ammonsalz der Säure, das im Laufe der Arbeit zu Analysenzwecken wiederholt dargestellt wurde, existiert in einer gelben und in einer roten Form.

## Experimenteller Teil.

### Darstellung der 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.

Die Säure wurde im wesentlichen nach den Angaben von Salkowski,<sup>1</sup> der das Verfahren von Reverdin<sup>2</sup> allerdings nur unwesentlich modifizierte, hergestellt. Es wurden 90 g Paraoxybenzoesäure in ungefähr 500 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in die eisgekühlte Lösung ein Gemisch von 300 g Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) und 300 g konzentrierter Schwefelsäure so langsam eingetragen, daß die Temperatur nie 20° erreichte. Das Reaktionsprodukt wurde über Asbest abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und durch Extraktion mit siedendem Benzol von den anderen Nitrierungsprodukten befreit.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Säure als gelblichweißes Krystallpulver erhalten, das bei 248.5° bis 249.5° ohne Zersetzung schmolz. Es zeigten jedoch auch gelbe Präparate diesen Schmelzpunkt. Nicht ganz reine Säure schmilzt unter Zersetzung.

Die Ausbeute an völlig reinem Produkt betrug 115 g, d. i. 77% der theoretischen Ausbeute.

Das neutrale Ammoniumsalz der Säure existiert in einer gelben und in einer roten Modifikation; beide wurden auch

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 367, p. 348 (1909).

<sup>2</sup> Bulletin de la société chimique, III, 591 (1908).

wasserfrei erhalten. Sie krystallisieren stets nebeneinander aus und wechselt ihr gegenseitiges Mengenverhältnis mit den Versuchsbedingungen. Bis ungefähr  $60^\circ$  wird fast ausschließlich das gelbe Salz erhalten, bei höheren Temperaturen (zirka  $80^\circ$ ) das rote.

Ähnliches hat Salkowski bei dem neutralen Kaliumsalz der Säure beobachtet; er bringt Analysenmaterial für ein gelbes Salz  $C_6H_2OK(NO_2)_2COOK + 2\frac{1}{2}H_2O$ , für ein rotes  $C_6H_2OK \cdot (NO_2)_2COOK + 2H_2O$  und für ein orange gefärbtes  $C_6H_2OK \cdot (NO_2)_2COOK + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Diese von Salkowski angegebenen Formeln bedürfen insoweit einer Korrektur, als sich die gefärbten Salze sicher von der Aciform der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure ableiten. Ein orange gefärbtes Ammoniumsalz konnte ich nicht erhalten.

### Verbindung mit Acenaphten.

2 g Acenaphten wurden in siedendem Alkohol gelöst und mit einer heiß konzentrierten alkoholischen Lösung von 3 g<sup>1</sup> Dinitroparaoxybenzoesäure zusammengeworfen. Die Lösung nimmt dabei eine gelbrote Farbe an. Beim Erkalten erfolgte keine Ausscheidung. Nun wurde die Lösung auf ungefähr 30 cm<sup>3</sup> eingedampft und schnell abgekühlt. Es scheiden sich in reichlicher Menge rotorange gefärbte Krystallnadelchen aus. Sie wurden abgesaugt und gründlich mit gut gekühltem Alkohol gewaschen und dann über  $H_2SO_4$  getrocknet.

Sie schmelzen unter Zersetzung bei  $210^\circ$  bis  $211^\circ$ , verfärben sich jedoch schon bei  $205^\circ$ .

Mit einiger Vorsicht lassen sie sich aus Alkohol, dem man vorteilhaft etwas Dinitroparaoxybenzoesäure zusetzt, umkrystallisieren. Sie ändern den Schmelzpunkt durch das Umkrystallisieren nicht.

In warmem Alkohol sind sie leicht löslich, weniger, aber immer noch beträchtlich löslich in kaltem.

---

<sup>1</sup> Den Mengen ist das Verhältnis von 1 Mol : 1 Mol zugrunde gelegt und wurde mit einem geringen Überschuß von Säure gearbeitet.

0·2309 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5039 g Kohlendioxyd und 0·0795 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )
C .....	59·52	59·66
H .....	3·85	3·69

Um die Menge der Säure und des Kohlenwasserstoffes in der Verbindung zu bestimmen, wurde dieselbe im Becherglase mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur zersetzt. Der Kohlenwasserstoff wurde im Filterröhrchen, das zur Trockne eingedampfte Ammoniumsalz in der Platinschale zur Wägung gebracht. Das Ammoniumsalz verträgt kurzes Trocknen bei 100°.

- I. 0·6124 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2433 g Acenaphten und 0·4199 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·6033 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2390 g Acenaphten und 0·4145 g neutrales, dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- III. 0·6558 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·4500 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )
	I	II	III	
Acenaphten .....	39·73	39·62	—	40·32
Dinitroparaoxybenzoesäure	59·66	59·77	59·70	59·68

Die Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes beim Trocknen bewirkt, daß für denselben bei der Analyse immer zu niedere Werte gefunden werden.

#### Verbindung mit Naphtalin.

Die Verbindung wurde aus den alkoholischen Lösungen von 2 g Naphtalin und 4 g Dinitroparaoxybenzoesäure ebenso hergestellt, wie dies beim Acenaphten beschrieben wurde. Sie besteht aus feinen, intensiv gelb gefärbten Krystallnadeln. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich, wenig löslich in kaltem. Aus Alkohol, dem etwas Dinitroparaoxybenzoesäure zugesetzt



ist, läßt sie sich unzersetzt umkrystallisieren; beim Umkrystallisieren aus reinem Alkohol zersetzen sich ungefähr 2%.

Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt die Verbindung bei 214° bis 217° ohne merkliche Zersetzung. Im offenen Röhrchen erhält man infolge Verflüchtigung des Naphtalins den Zersetzungspunkt unreiner Dinitroparaoxybenzoesäure (244° bis 245°).

- I. 0·6363 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2105 g Naphtalin und 0·4683 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·6252 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2125 g Naphtalin und 0·4611 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )
	I	II	
Naphtalin .....	33·08	33·99	35·95
Dinitroparaoxybenzoesäure	64·04	64·16	64·05

### Verbindung mit Pyren.

Heiß konzentrierte Lösungen von 1·1 g Pyren und 1·1 g Dinitroparaoxybenzoesäure wurden zusammengegossen und sofort erkalten gelassen. Es erfolgte reichliche Ausscheidung von stark orangerot gefärbten Krystallnadeln, welche schon die reine Verbindung darstellten. Sie lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren.

Die Verbindung verfärbt sich bei 250° und schmilzt unter langsamer Zersetzung bei 251° bis 252°.

- I. 0·5939 g Substanz lieferten mit Ammoniak zersetzt 0·2790 g Pyren und 0·3618 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·4909 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2311 g Pyren und 0·2988 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )
	I	II	
Pyren .....	46·98	47·08	46·98
Dinitroparaoxybenzoesäure	53·01	52·96	53·02



**Verbindung mit Anthracen.**

Die Verbindung mit Anthracen bildet sich nur bei Verwendung eines sehr großen Überschusses von Dinitroparaoxybenzoesäure. Sie wurde stets mit freier Säure verunreinigt erhalten.

Die Verbindung ist karmoisinrot gefärbt.

**Verbindung mit Fluoren.**

Alkoholische Lösungen von 1 g Fluoren und 2·7 g Dinitroparaoxybenzoesäure<sup>1</sup> wurden vermischt und so lange eingedampft, bis die erste Ausscheidung erfolgte, und dann schnell abgekühlt. Es scheidet sich ein schwach lichtgelb gefärbtes Krystallpulver aus, das unter dem Mikroskop vollkommen homogen aussieht. Es wurde abgesaugt, mit in einer Eis-Kochsalzmischung gekühltem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Es schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen zwischen 218° bis 221°. Bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

0·5085 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·4293 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ·2 C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )
Dinitroparaoxybenzoesäure	73·45	73·31

Alkoholische Lösungen von 1 g Fluoren und 2·8 g Dinitroparaoxybenzoesäure, ebenso behandelt, wie oben beschrieben, lieferten ein Krystallisationsprodukt von gleichem Aussehen und gleichem Schmelzpunkt, doch ergab die Analyse einen etwas zu hohen Säuregehalt.

0·5093 g Substanz lieferten 0·4424 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ·2 C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> )
Dinitroparaoxybenzoesäure	75·58	73·31

<sup>1</sup> Den Mengen ist das Verhältnis 1 Mol Kohlenwasserstoff : 2 Mol Säure zugrunde gelegt.

Es erscheint nach diesen Versuchsergebnissen zweifelhaft, ob hier eine äußerst leicht zersetzliche Verbindung oder zufällige Krystallisationsprodukte vorliegen. Das mikroskopische Bild würde auf eine Verbindung hindeuten.

Versuche mit Äther als Lösungsmittel gaben ebenfalls unbefriedigende Resultate.

### Verbindung mit Reten.

Alkoholische Lösungen von 1 g Reten und 1.8 g Dinitroparaoxybenzoesäure wurden vermischt und ebenso weiterbehandelt, wie es bei dem Fluoren beschrieben wurde.

Die Verbindung besteht aus lichtgelben Krystallblättchen vom Zersetzungspunkt 229° bis 231°. Sie ist sehr leicht in ihre Komponenten zerlegbar und läßt sich nicht umkrystallisieren.

- I. 0.5927 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.4500 g neutrales, dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0.4438 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.3380 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	( $C_{18}H_{18} \cdot 2 C_7H_4O_7N_2$ )
Dinitroparaoxybenzoesäure	66.06	66.26	66.07

Wiederholungen des Versuches gaben manchmal inhomogene Produkte, ohne daß die Ursache hierfür hätte ermittelt werden können.

### Verbindung mit Biphenylenoxyd.

Es wurden 2 g Biphenylenoxyd und 4 g Dinitroparaoxybenzoesäure in warmem Alkohol gelöst, die Lösungen vereinigt und auf ungefähr 40 cm<sup>3</sup> eingedampft. Beim Erkalten schied sich dann die Verbindung in feinen, lichtgelb gefärbten Krystallnadelchen aus. Sie wurde abgesaugt und mit eisgekühltem Alkohol gründlich gewaschen. Mit einiger Vorsicht läßt sie sich aus Alkohol, dem etwas Dinitroparaoxybenzoesäure zugesetzt ist, umkrystallisieren; beim Umkrystallisieren aus reinem Alkohol erfolgt Zersetzung.

Die Verbindung schmilzt im offenen Röhrchen unter langsamer Zersetzung zwischen  $226^{\circ}$  bis  $232^{\circ}$ , im zugeschmolzenen Röhrchen bei  $220^{\circ}$  bis  $226^{\circ}$ .

- I. 0·7215 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1866 g Biphenylenoxyd und 0·6009 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.  
 II. 0·6548 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1662 g Biphenylenoxyd und 0·5476 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_{12}H_8O \cdot 2 C_7H_4O_7N_2)$
Biphenylenoxyd.....	25·86	25·38	26·93
Dinitroparaoxybenzoesäure	72·47	72·76	73·07

### Verbindung mit Phenanthren.

Die Verbindung wurde aus 2 g Phenanthren und 3·3 g Dinitroparaoxybenzoesäure ebenso wie die Biphenylenoxydverbindung hergestellt. Sie ist rötlichgelb und krystallisiert in feinen Nadeln. Aus wenig Alkohol kann sie unzersetzt umkrystallisiert werden.

Sie schmilzt zwischen  $218^{\circ}$  bis  $222^{\circ}$  und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

- I. 0·6287 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1742 g Phenanthren und 0·5192 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.  
 II. 0·6351 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1766 g Phenanthren und 0·5248 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_{14}H_{10} \cdot 2 C_7H_4O_7N_2)$
Phenanthren.....	27·71	27·81	28·08
Dinitroparaoxybenzoesäure	71·85	71·90	71·92

### Verbindung mit Chinolin.

Beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von Chinolin und Dinitroparaoxybenzoesäure fällt sofort ein gelber voluminöser Niederschlag in Flocken aus, der sich nach längerem Kochen in ein feinkörniges zitronengelbes Krystallpulver verwandelt. Er läßt sich aus viel Alkohol, in dem eine

kleine Menge einer der Komponenten früher aufgelöst wurde, umkrystallisieren.

Die Verbindung zersetzt sich bei  $224.5^{\circ}$  bis  $225^{\circ}$  unter starkem Aufschäumen. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sie sehr langsam Chinolin ab.

- I. 0.2444 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0578 g Wasser und 0.4774 g Kohlendioxyd.  
 II. 0.1913 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0454 g Wasser und 0.3741 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ( $C_{16}H_{11}N_3O_7$ )
	I	II	
C .....	53.28	53.34	53.76
H .....	2.64	2.66	3.10

Um den Säuregehalt zu bestimmen, wurde die Verbindung im evakuierten Kolben auf dem Wasserbade durch überschüssige Lauge zerlegt und dann die unverbrauchte Lauge zurücktitriert. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

- I. 0.5000 g Substanz verbrauchten  $28.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler Lauge.  
 II. 0.6011 g Substanz verbrauchten  $33.8 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler Lauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ( $C_9H_7N \cdot C_7H_4O_7N_2$ )
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure	64.08	64.12	63.86

Die Versuche, durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit viel überschüssigem Chinolin eine Verbindung von 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Chinolin zu erhalten, führten immer zu der oben beschriebenen äquimolekularen Verbindung. Dieses Verhalten ist umso befremdlicher, als ja bei einer zweibasischen, relativ starken Säure die Reaktion mit 2 Molekülen Base zu erwarten wäre.

Zum Schluß erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Herrn Professor Goldschmiedt für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit bestens zu danken.



# Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbon-säuren

(II. Mitteilung)

von

**Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1910.)

Durch Kondensation von Chinolinsäureanhydrid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid haben Bernthsen und Mettegang<sup>1</sup>  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure als einziges Reaktionsprodukt erhalten, ebenso hat Philips<sup>2</sup> unter Anwendung der gleichen Reaktion aus Cinchomeronsäureanhydrid nur  $\gamma$ -Benzoylnikotinsäure gewonnen.

Von der Erwägung ausgehend, daß Anhydride asymmetrischer Dicarbonsäuren mit Alkohol ganz allgemein unter Bildung zweier isomerer Estersäuren reagieren, hatte ich das Entstehen isomerer Verbindungen auch bei der Anlagerung von Benzol an unsymmetrische Säureanhydride erwartet. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß die Friedel-Crafts'sche Reaktion bei Cinchomeronsäureanhydrid zu zwei isomeren Ketonsäuren führt,<sup>3</sup> daß demnach die Addition von Benzol an zwei verschiedenen Carboxylgruppen stattfindet; neben  $\gamma$ -Benzoylnikotinsäure konnte die bisher unbekannte  $\beta$ -Benzoylisonikotinsäure in beträchtlichen Mengen gewonnen werden. In

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 1208 (1887).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 27, 1925 (1894).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 355 (1909).

der bezeichneten Richtung werden von mir verschiedene unsymmetrische Polycarbonsäuren untersucht, im Nachstehenden sei inzwischen über die bei Chinolinsäure gefundenen Resultate berichtet.

Bernthsen und Mettegang geben in ihrer oben zitierten Abhandlung keine näheren Bereitungsvorschriften an und verweisen auf eine spätere ausführliche Mitteilung, die aber meines Wissens nicht erfolgte. Jeiteles,<sup>1</sup> welcher  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure zu seinem Studium über  $\beta$ -Phenylpyridylketon in größeren Quantitäten darstellte, isolierte dieselbe aus dem Reaktionsprodukt mit Hilfe des schwer löslichen Kupfersalzes.

Meine Versuche waren dahin gerichtet, aus dem Reaktionsprodukt neben der schon bekannten Ketonsäure  $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure zu isolieren; zu diesem Zwecke war es erwünscht, das Produkt in einzelnen Fraktionen möglichst quantitativ aufzuarbeiten.

2 g Chinolinsäureanhydrid wurden in trockenem Benzol gelöst und in kleinen Partien unter Erwärmen auf dem Wasserbad die dreifache Menge frisch bereiteten Aluminiumchlorids eingetragen. Die anfangs stürmisch verlaufende Reaktion war nach 3 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt, eine zähflüssige, dunkel gefärbte Masse, welche an den Gefäßwänden festhaftet, wurde durch Abgießen von der überstehenden Lösung getrennt. Die Masse reagiert lebhaft mit heißem Wasser und geht bei anhaltendem Kochen bis auf einen ganz unbedeutenden Rückstand in Lösung, nach dem Entfärben mit Tierkohle scheidet das Filtrat beim Erkalten beträchtliche Mengen eines farblosen, aluminiumhaltigen Körpers ab. Dieser wurde durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure zerlegt und aus dem Rückstand, der neben Aluminiumchlorid bloß  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure enthält, 1.45 g der Säure in völlig reinem Zustand gewonnen. Das Filtrat des aluminiumhaltigen Niederschlages gab bei vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure keine Fällung, welche im Falle des Vorhandenseins nennenswerter Mengen  $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure, entsprechend der weiter unten gegebenen Bereitungsweise derselben, zu erwarten war; auch Zusatz

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 17, 515 (1896).

einiger Kryställchen dieser Säure führte zu keinerlei Krystallabscheidung. Mit Hilfe des Kupfersalzes konnten jedoch aus der Lösung weitere 1·1 g an reiner  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure gewonnen werden.

Schließlich wurden aus dem in Benzol gelösten Anteil des Reaktionsproduktes, nach Eindampfen der Lösung und Behandeln des geringen Rückstandes mit Salzsäure, noch 0·2 g  $\beta$ -Ketonsäure gewonnen. Angewandt wurden 2 g Chinolinsäureanhydrid, erhalten 2·75 g  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure entsprechend 92 Prozent des theoretischen Wertes.

Die Anlagerung von Benzol an Chinolinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid scheint demnach nur in einer Richtung zu erfolgen, und zwar an der vom Stickstoff entfernteren Carboxylgruppe. Falls die Bildung der isomeren Ketonsäure dennoch stattfindet, ist ihre Menge jedenfalls so gering, daß sie sich der Beobachtung leicht entzieht. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid erfolgt die Anlagerung in entgegengesetztem Sinne, das Hauptprodukt ist  $\alpha$ -Estersäure, daneben bilden sich geringe Mengen  $\beta$ -Estersäure. 10 g Anhydrid gaben 0·2 g Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester.<sup>1</sup>

Leicht erhältlich ist  $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure aus dem Chlorid des Chinolinsäure- $\beta$ -Methylesters durch Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid.



Die Umsetzung erfolgt in analoger glatter Weise wie bei dem Cinchomeronsäure-Esterchlorid<sup>2</sup> und führt auch hier zu einem einheitlichen Produkt.

Das Chlorid des Esters wurde nach der Methode von H. Meyer mit Thioxylchlorid dargestellt. Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester löst sich bei anhaltendem Erwärmen ohne Rück-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 363 (1906).

<sup>2</sup> Ebenda, 30, 355 (1909).



stand in Thioxylchlorid auf, beim Eindunsten der Lösung im Vakuum krystallisiert das Chlorid in farblosen Nadeln, die durch Aufnehmen mit trockenem Benzol von den letzten Resten der Mutterlauge befreit werden.

1.5 g des Chlorids wurden mit trockenem Benzol überschichtet und nach Zusatz der dreifachen Menge Aluminiumchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als dunkel gefärbter Syrup an den Gefäßwänden ab. Nach Abgießen des überschüssigen Benzols wurde der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat bleibt beim Erkalten klar, ein Niederschlag scheidet sich nicht ab, auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure trat beim Reiben mit einem Glasstab sofort Krystallisation ein. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist die  $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure analysenrein und schmilzt bei 176°.

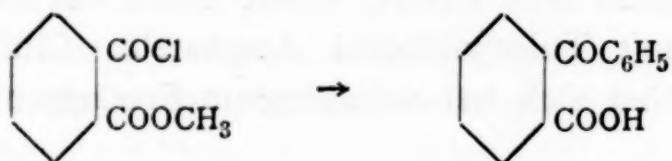
0.1836 g Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 8 cm<sup>3</sup> 1/10-normale Lauge. Berechnet für eine einbasische Säure: 8 cm<sup>3</sup> 1/10-normale Lauge.

- I. 0.1823 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.4571 g Kohlensäure und 0.0678 g Wasser.
- II. 0.1623 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 9.5 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 15° und 734 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N
	I.	II.	
C .....	68.4	—	68.7
H .....	4.1	—	3.9
N .....	—	6.5	6.2

Schließlich wurde auch  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure nach derselben Reaktion aus Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester- $\beta$ -Chlorid<sup>1</sup> dargestellt.



<sup>1</sup> H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 22, 583 (1901).



Die Umsetzung verläuft unter Einhaltung obiger Bedingungen nahezu quantitativ in der bezeichneten Richtung.

Das Reaktionsprodukt, in heißem Wasser gelöst, scheidet beim Erkalten einen aluminiumhaltigen Körper aus, der beim Behandeln mit Salzsäure in Aluminiumchlorid und  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure vom Schmelzpunkt  $147^{\circ}$  zerlegt wird.

Der an diesen Beispielen gezeigte glatte Verlauf meiner Synthese unsymmetrischer Ketonsäuren läßt den Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß dieselbe einer allgemeinen Anwendung fähig sein dürfte. Versuche in diesen Richtungen werden fortgesetzt.

---



# Über den Austausch der Alkyle bei den Estern organischer Säuren

von

Dr. Michael Pfannl.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

Schon im Jahre 1887 machte Claisen<sup>1</sup> die Beobachtung, daß sich bei Behandlung von Benzylbenzoat mit Natrium-methylat in methylalkoholischer Lösung Methylbenzoat und Benzylalkohol bildet, andererseits bei Behandlung von Methylbenzoat mit einer benzylalkoholischen Natriumlösung Benzylbenzoat und Methylalkohol; doch verfolgte Claisen diese Verhältnisse nicht eingehender.

Später fand Skraup,<sup>2</sup> daß bei der Verseifung von Di-äthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bei Zimmertemperatur sich in erheblicher Menge Essigsäureäthylester bildete.

In neuerer Zeit wurden noch einige einschlägige Beobachtungen gemacht. So konstatierten Kossel und Kruger<sup>3</sup> die Bildung von Salicylsäureäthylester aus Salol und Natrium-äthylat sowie die Bildung von Essigsäureäthylester aus Triglyceriden durch äquivalente Mengen Natriumäthylats. Henriques<sup>4</sup> machte als erster die Beobachtung, daß auch zur vollständigen Verseifung unzureichende Mengen alkoholischen Kalis eine fast vollständige Abspaltung von Fettsäureäthylester aus Triglyceriden bewirken; er dehnte die diesbezüglichen Arbeiten auch auf Tribenzoin und chemisch inhomogene Stoffe, meist tierische und pflanzliche Fette aus.

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 20, 646.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 14, 479 (1893).

<sup>3</sup> Zeitschrift für physiol. Chemie, 15, 321.

<sup>4</sup> Zeitschrift für angew. Chemie (1898), 338—345.

Kremann<sup>1</sup> studierte, an die oben erwähnte Skraup'sche<sup>2</sup> Beobachtung anknüpfend, die Erscheinungen der Essigsäure-äthylesterabspaltung aus dem Diäthylschleimsäuretetraacetat, Glycoldiacetat, Triacetin und Mannithexaacetat eingehender. Er fand nun, daß die Acetylverbindungen dieser mehrwertigen Alkohole unter dem Einfluß selbst bei weitem zur Verseifung unzureichender Kalilauge außerordentlich rasch und zu sehr hohem Betrage Äthylacetat abspalten. Während er aber in seiner I. Mitteilung<sup>3</sup> das Gleichgewicht als einseitig zugunsten des einfacheren Esters verschoben erklärt, und zwar dadurch, daß dem allgemeinen Energieprinzip zufolge die Tendenz zur Bildung der Ester mit niedrigerem Energieinhalt, also der einfacheren Ester, vorhanden sein müßte, verläßt er in seiner II. Mitteilung<sup>4</sup> diese Auffassung ganz. Er bekennt sich hier zur Annahme eines völlig beweglichen Gleichgewichtszustandes, der im Falle Triacetin und Alkohol  $\rightleftharpoons$  Glycerin und Essigester lediglich bedingt ist durch die Konzentration der beteiligten Stoffe; hieraus folgert unmittelbar die Reversibilität des Vorganges, die die frühere Auffassung geradezu ausschloß. Tatsächlich konnte Kremann selbst aus Glycerin und Äthylacetat Glycerinacetate erhalten, wenn auch nur — im günstigsten Falle — 20%.

Es gelang mir nun zu zeigen, daß diese Erscheinung der Esterumsetzung eine ganz allgemeine ist und vollständig reversibel verläuft. Ich konnte nämlich die Methyl-, Äthyl- und Propylgruppe in den Estern der Terephthal-, Benzoe- und Oxalsäure wechselseitig durcheinander ersetzen, und zwar lediglich dadurch, daß der umzuwandelnde Ester in mindestens der zehnfachen Menge jenes Alkohols, dessen Alkyl eingeführt werden sollte, gelöst und die berechnete oder unzureichende Menge absolut alkoholischen Kalis oder Natriumalkylats in der Kälte bestimmte Zeiten darauf einwirken gelassen wurde. Als berechnete Menge galt bei zweibasischen Estern die zur Verseifung einer Alkylgruppe, bei einbasischen die zur Gesamtverseifung

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905) und 29, 23 (1908).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 14, 479 (1893).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 23 (1908).



nötige Menge Alkali. Die Umsetzungen verliefen so gut wie quantitativ, in welchem Sinne immer sie vorgenommen wurden, ausgenommen bei der Oxalsäure, wo die außerordentlich große Verseifungsgeschwindigkeit und Nebenreaktionen störend einwirken; so daß ich nicht zu weit zu gehen glaube, wenn ich annehme, daß alle Ester organischer Säuren mit allen Alkylen dieser quantitativen Umsetzung fähig seien, wenn nicht besondere chemische oder sterische Behinderungen vorliegen. Es wäre vielleicht interessant, den Reaktionsverlauf bei Anwendung sekundärer und tertiärer Alkohole, die bekanntlich viel weniger zur Esterbildung neigen, zu studieren oder die sterische Behinderung nach Viktor Meyer danach zu verfolgen. Für Laboratoriumszwecke dürfte in manchen Fällen die Esterdarstellung nach dieser Methode der gewöhnlichen direkten vorzuziehen sein.

Ich konnte aber auch einen Einblick in die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der zugefügten Alkalimenge gewinnen, einen Einblick, der umso wichtiger ist, als er eine Entscheidung ermöglicht, ob die Reaktion — wie Kremann meint — eine katalytische ist oder nicht. Die Methode, die hierbei zur Anwendung kam, gestattete eine mühelose und bis auf Bruchteile von Minuten genaue Verfolgung der Zeiten, die bis zur Erreichung eines bestimmten, bei den einzelnen Versuchen gleichen Gleichgewichtszustandes verflossen; Diäthyl- und Dipropylester der Terephthalsäure sind sehr leicht, der Dimethylester ziemlich schwer (etwa im Verhältnis 1 : 100) in absolutem Methylalkohol löslich. Löst man nun Diäthyl- oder Dipropylester im Verhältnis 1 : 20 in absolutem Methylalkohol, so ist die Lösung zwar nicht gesättigt in bezug auf diese Ester, wohl aber übersättigt in bezug auf den bei Natriummethylatzugabe daraus entstehenden Dimethylester. Mißt man also die Zeit zwischen dem Zufügen des Methylats und dem ersten Auscheiden von Dimethylester, so gibt diese direkt an, wie lange die jeweils zugefügte Alkylatmenge braucht, um den Zustand der Übersättigung an Dimethylester herzustellen; bei Einhaltung des Lösungsverhältnisses 1 : 20 wird dies immer bei gleichweit, etwa bis zu 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, vorgeschrittener Umlagerung, geschehen. Beim Versuche mit Diäthylester wurde die Zeit auf Sekunden genau

abgelesen und möglichst genau gearbeitet. In beiden Versuchen wurden je 0.5 g des jeweiligen Esters in soviel  $\text{cm}^3$  absolutem Methylalkohol gelöst, daß das Volumen nach dem Zufügen der Methylatlösung 10  $\text{cm}^3$  betrug und dann mäßig geschüttelt. Beim Versuch mit Dipropylester trat nun bei Zugabe der berechneten Menge Alkali nach 5 Minuten, bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$  der berechneten Menge nach 12, 45 und 200 Minuten Abscheidung ein. Man sieht sofort, daß die zur Abscheidung benötigten Zeiten, mit Ausnahme der letzten, verkehrt proportional sind der Alkalimenge; die Umwandlungsgeschwindigkeit muß also direkt proportioniert sein. Entsprechend der genaueren Beobachtung zeigt dies der zweite Versuch noch deutlicher. Aus der Diäthylesterlösung 1 : 20 trat Dimethylesterabscheidung ein bei Anwendung der zur Verseifung beider Alkylgruppen nötigen Menge Alkali oder  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$  und  $\frac{1}{100}$  dieser Menge nach 55, 110, 540, 1140 und 6960 Sekunden; diese Zahlen stehen im Verhältnis 1 : 2 : 9.8 : 20.7 : 126, also sehr annähernd im Verhältnis 1 : 2 : 10 : 20 : 100.

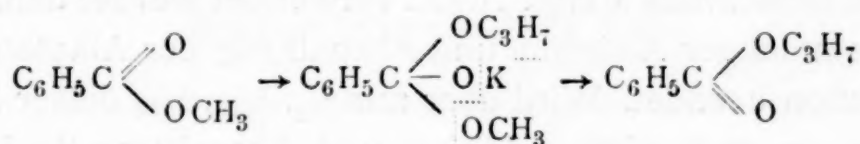
Die Geschwindigkeit der von Kremann beobachteten Umlagerung war eine ungleich größere; noch bei Anwendung von nur 3% der zur Gesamtverseifung nötigen Alkalimenge trat die Umlagerung bis zu 94% augenblicklich ein, ebenso natürlich bei Anwendung größerer Alkalimengen, so daß die Geschwindigkeit der Reaktion scheinbar unabhängig war von der Menge des Alkalis; da Kremann auch glaubte, ohne Zugabe von Alkali Umlagerung konstatieren zu können, waren die zwei Hauptcharakteristika einer katalytischen Reaktion gegeben. Obwohl nun Kremann selbst im weiteren Verlauf seiner Arbeit fand, daß bei Anwendung von weniger als 3% Alkali die Reaktionsgeschwindigkeit meßbar würde und daß dann eine, »wenn auch nicht ganz direkte«<sup>1</sup> Proportionalität zwischen Alkalimenge und Reaktionsgeschwindigkeit bestände, und obwohl er selbst später die anfänglich ohne Alkali beobachtete Umsetzung auf den wechselnden Alkaligehalt des Glases zurückführte,<sup>2</sup> hielt er doch daran fest, die Wirkung des Alkalis

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 789 (1905), Zeile 1 von oben.

<sup>2</sup> Ebenda, 26, 792 (1905), Zeile 14 von unten.

als eine katalytische aufzufassen. Wie ich glaube mit Unrecht. Denn das Alkali leitet — was ein Katalysator niemals darf — die Reaktion ein; ohne Zugabe von Alkali konnte ich absolut keine Umlagerung konstatieren, auch nicht, wenn, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde; die oben festgestellte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der verwendeten Alkalimenge aber widerspricht geradezu dem Wesen der katalytischen Beschleunigung; Katalysatoren erhöhen auch in kleiner Menge die Geschwindigkeit sehr rasch; keinesfalls ist die Beschleunigung direkt proportioniert ihrer Menge; es deutet dies vielmehr auf eine unter unmittelbarer Beteiligung des Alkalis verlaufende Reaktion. Ich konnte mich daher nicht entschließen, den von Kremann gewählten Titel beizubehalten, der die katalytische Natur des Prozesses betont. Mit dem Katalysator fällt aber auch die Annahme der Ionenreaktion. Denn da das Alkali kein Katalysator ist, müßte die Ionenreaktion spontan erfolgen; also auch ohne Alkali, was sie, wie oft erwähnt, nicht tut.

Ich glaube, daß die Claisen'sche<sup>1</sup> Auffassung allen experimentellen Ergebnissen am besten entspricht, zumal sie dem Umstand, daß das Alkali unverändert durch die Reaktion geht, Rechnung trägt. Claisen<sup>2</sup> konnte bei Einwirkung von Natriumalkylat auf verschiedene Benzoessäureester feste Verbindungen additioneller Natur erhalten. Danach hätte man sich z. B. die Umwandlung des Methyl in Propylbenzoat mit Propylalkohol und propylalkoholischem Kali so vorzustellen, daß sich zunächst Kaliumpropylat an den Methylester additionell anlagert und dann nach dem Massenwirkungsgesetze infolge des großen Überschusses an Propylalkohol nicht Kaliumpropylat, sondern Methylat abgespalten wird.



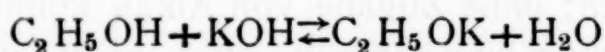
Das abgespaltene Methylat setzt sich wieder zu Propylat um.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 790 (1905).

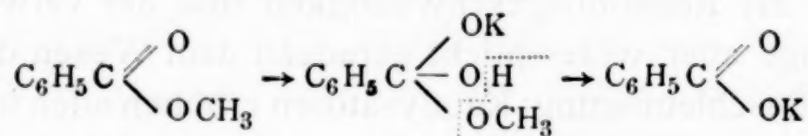
<sup>2</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 20, 649, Anmerkung.



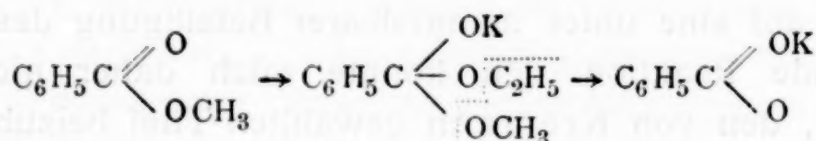
Bekanntlich entspricht einer alkoholischen Alkalilösung immer ein Gleichgewicht:<sup>1</sup>



Bei leicht verseifbaren Estern wirkt das Kaliumhydroxyd verseifend; im Claisen'schen Sinne:



oder auch das Alkylat:



So gibt Benzoesäureäthylester mit Natriumäthylat benzoesaures Natrium und Diäthyläther.<sup>2</sup>

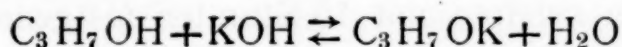
Aus der Erklärung der Esterumsetzungen nach Claisen folgt unmittelbar: 1. daß die Umsetzung reversibel sein muß; denn es ist lediglich das Massenwirkungsgesetz, also die Konzentration der beteiligten Stoffe maßgebend für die Einstellung des Gleichgewichtes; 2. daß die Umsetzung nicht eintreten kann, wenn die Gelegenheit zur Bildung der additionellen Zwischenprodukte fehlt, also ohne Alkali; 3. daß die Umsetzung nicht eintreten kann, wenn die Verbindung selbst nicht fähig ist, Alkylat zu addieren, z. B. Phenoläther; 4. daß die Geschwindigkeit der Umesterung direkt proportional sein muß der verwendeten Menge Alkali. Nimmt nämlich einmalige Alkylataddition und -abspaltung die Zeit  $\tau$  in Anspruch, so gibt diese Zeit  $\tau$  gleichzeitig die Dauer der vollständigen Umsetzung, wenn die berechnete Menge Alkali verwendet wurde; denn dann ist mit einmaliger Addition und Abspaltung der Alkylatmenge die Reaktion beendet. Wird aber nur  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$  dieser Menge zugefügt, so muß diese Addition und Abspaltung 2-, 10- und 20mal vor sich gehen, damit aller Ester umgesetzt ist, was wieder eine 2-, 10- und 20 mal so lange Zeit in Anspruch nimmt.

<sup>1</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie, 49, 336 und 345.

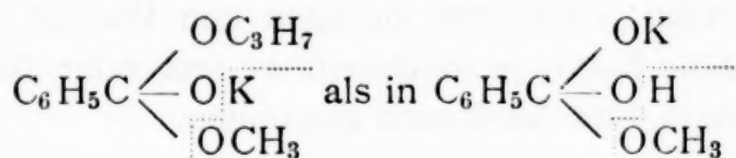
<sup>2</sup> Geuther J., 1868, 513.



Die Größe  $\tau$  wird von der leichteren oder schwereren Verseifbarkeit des Esters abhängen. 5. Endlich folgert aus der Claisen'schen Annahme, daß die Umlagerung zu weitaus größerem Betrage erfolgen muß als die gleichzeitig stattfindende Verseifung, gleichgültig ob diese selbst rasch oder langsam erfolgt. Denn das Gleichgewicht der Reaktion, z. B:



ist infolge des großen Überschusses des als Lösungsmittel dienenden Propylalkohols sehr stark nach rechts verschoben, so daß fast kein KOH vorhanden ist und der Ester in viel höherem Maße Gelegenheit hat, in die Verbindung



überzugehen. Nur äußerst leicht verseifbare Ester, bei denen das Alkylat selbst stark verseifend wirkt, könnten vielleicht eine Ausnahme machen.

Alle diese aus der Claisen'schen Annahme erfließenden Folgerungen fanden ihre experimentelle Bestätigung. Alle Umsetzungen waren reversibel; ohne Katalysator trat keine Umsetzung ein; der Methyläther des Phenols, das Anisol, konnte mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung nicht in den Äthyläther, das Phenetol, übergeführt werden; die Umsetzungsgeschwindigkeit erwies sich als direkt proportioniert der Alkalimenge, und der umgelagerte stand zum gleichzeitig verseiften Anteil bei der Terephthal-, Benzoe- und Oxalsäure im annähernden Verhältnis: 100 : 0, 90 : 10 und 33 : 10.

### Experimenteller Teil.

Im großen und ganzen war bei der Mehrzahl der Versuche das Verfahren ungefähr folgendes: Eine bekannte Menge Esters wurde in der zur Lösung nötigen — mindestens aber zehnfachen — Menge jenes absoluten Alkohols gelöst, dessen Alkyl eintreten sollte. Dann wurde eine bestimmte Menge Kali in der absoluten Lösung des gleichen Alkohols oder eine

entsprechende Menge Natriumalkylat zugefügt und eine bestimmte Zeit bei Zimmertemperatur einwirken gelassen. Da sich bei den Versuchen mit den Estern der Terephthalsäure ergab, daß die Umwandlung mit der berechneten Menge Alkali in 2, mit  $\frac{1}{10}$  der berechneten Menge in 30 Minuten nicht vollendet ist, wurde die Einwirkungszeit im ersten Falle mit 30 Minuten, im zweiten mit 15 Stunden festgesetzt, eine Zeit, die sich bei allen Versuchen als hinlänglich groß zur quantitativen Umlagerung erwies und deshalb auch bei den Versuchen mit den anderen Säuren beibehalten wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das noch vorhandene Alkali teils mit  $\frac{1}{5}$  normaler Salzsäure der Menge nach bestimmt, teils durch überschüssige Säure gebunden; nach dem Zufügen von Wasser wurde der neuentstandene Ester, je nachdem er fest oder flüssig war, durch Filtration oder Ausäthern gewonnen.

#### **Terephthalsäure: Austausch von Methyl gegen Äthyl.**

Die erste Versuchsreihe umfaßt vier Versuche; sie zeigen: *a)* die Umwandlung des Terephthalsäuredimethylesters in Diäthylester durch 10 Minuten lange Einwirkung absolut alkoholischen Kalis bei 40°; hierbei tritt partielle Verseifung zu Äthyläthersäure ein; *b)* dieselbe Umwandlung *ceteris paribus* bei Zimmertemperatur; *c)* dieselbe Umwandlung *ceteris paribus* bei 30 Minuten Einwirkungszeit und *d)* dieselbe Umwandlung mit dem zehnten Teil der berechneten Alkalimenge 1. bei 30 Minuten, 2. bei 15 Stunden Einwirkungszeit.

Versuch *a)* wurde bei 40° vorgenommen. 16.23 g Terephthalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 140° wurden in möglichst wenig absolutem Äthylalkohol gelöst; es waren hierzu etwa  $1\frac{1}{2}$  l nötig. Sodann wurde die zur Verseifung einer Methylgruppe nötige Menge absolut alkoholischen Kalis zugefügt, 10 Minuten geschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und vom ausgeschiedenen  $K_2SO_4$  abgesaugt; sodann wurde Wasser zugesetzt, bis vom ausfallenden Niederschlag abfiltrierte Proben auf weiteren Wasserzusatz klar blieben. Bei längerem Stehen, besser unter Eiskühlung, ballte sich der Niederschlag zu Flocken, die abfiltriert und über  $H_2SO_4$  im Vakuum getrocknet wurden; die trockene Substanz wog

15.5 g, begann bei 40° zu schmelzen und ward völlig flüssig bei 120°.

Die durch den Schmelzpunkt als Gemenge charakterisierte Substanz wurde, da die Beimengung von in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen Äthersäuren vermutet wurde, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung angerührt und das Ungelöste abfiltriert. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen weißen Niederschlag ab, der gleichfalls abfiltriert, getrocknet und gewogen wurde. Ich erhielt auf diese Weise 10 g in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unlöslicher und 4.8 g in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung löslicher Substanz; erstere erwies sich als Terephthalsäurediäthylester, letztere als Terephthalsäuremonoäthylester.

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde die in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unlösliche Substanz aus Ligroin und Alkohol umkrystallisiert. In beiden ist sie sehr leicht löslich und wurde aus ersterem durch Stehen in der Kältemischung in Nadeln, aus der sirupösen alkoholischen Lösung durch längeres Stehen in dicken Prismen erhalten. In beiden Fällen war der Schmelzpunkt 44°; in der Literatur ist als Schmelzpunkt des Diäthylesters angegeben 43.2°.

I. 0.2026 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.4836 g  $\text{CO}_2$  und 0.1105 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1663 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.3949 g  $\text{CO}_2$  und 0.0929 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$
C .....	65.1	64.8	64.82
H .....	6.11	6.26	6.35

Schließlich wurde etwas Substanz mit wässriger Kalilauge am Rückflußkühler verseift. Die Lauge zeigte starke Jodoformreaktion.

Die in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen 4.8 g wurden aus Benzol umkrystallisiert, aus dem die in der Hitze gelöste Substanz beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausscheidet. Sie zeigte den Schmelzpunkt: 171°. In der Literatur konnte ich Angaben über den Monoäthyläther der Terephthalsäure nicht finden.



- I. 0·1491 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3406 g CO<sub>2</sub> und 0·068<sub>1</sub> g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1478 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·335<sub>2</sub> g CO<sub>2</sub> und 0·067<sub>3</sub> g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
	I	II	
C .....	62·30	61·85	61·83
H .....	5·11	5·10	5·19

Da die Verbindung isomer ist mit Terephthalsäuredimethylester, zum Unterschiede von diesem aber eine Säure ist, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durch Titration vorgenommen:

0·5025 g Substanz verbrauchten 12·88 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{5}$  Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung. Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht mit: 195·07; berechnet ist: 194·08.

Im ganzen erhielt ich also bei Versuch a) 54% der dem Ausgangsmaterial zugrunde liegenden Säure als Diäthyl- und 30% als Monoäthylester. Dieser Versuch ist der einzige von allen bei der Terephthalsäure vorgenommenen, bei welchem, wahrscheinlich infolge der hohen Temperatur, überhaupt Verseifung eintrat. Daß Äthyläthersäure und nicht Methyläthersäure entstand, ist ein Beweis, daß die Umwandlung des Dimethyls in den Diäthylester rascher erfolgt als die Verseifung. Zumindest ist dies wahrscheinlicher, als daß etwa primär gebildete Methyläthersäure erst sekundär in Äthyläthersäure umgesetzt worden wäre.

Versuch b) wurde in genau derselben Weise wie Versuch a), nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Auch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte unterschied sich nur dadurch von der beim fröhern, daß kein in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> löslicher Anteil vorhanden war. 11·3 g Dimethylester gaben 10·4 g Diäthylester vom Schmelzpunkt 43·5, entsprechend 81% umgesetzter Säure.

Bei Versuch c) wurde unter sonst gleichen Umständen das Alkali 30 Minuten einwirken gelassen und dann das nach Ablauf dieser Zeit noch vorhandene Alkali mit  $\frac{1}{5}$  normalem HCl und Phenolphthalein als Indikator titrimetrisch bestimmt. Ich brauchte für Neutralisation fast genau dieselbe Menge Säure, die ich zur Neutralisation des ursprünglich zugefügten Alkalis gebraucht hätte; es war also vom zugefügten Alkali nichts verbraucht, mithin keine Verseifung eingetreten. Im übrigen



ergab der Versuch, daß 88·3% der zugrunde liegenden Säure in den Diäthylester umgesetzt wurden.

Bei Versuch *d*) wurde nur ein Zehntel der berechneten Menge absolut alkoholischen Kalis auf den Dimethylester einwirken gelassen, und zwar je 30 Minuten und je 15 Stunden. Zu diesem Versuche wurden 3·5 g Dimethylester verwendet. Es ergab sich, daß die Umwandlung nach 30 Minuten noch unvollständig ist. Ich konnte jedoch nicht feststellen, inwieweit Dimethylester unverändert sei. Denn die 3 g Reaktionsprodukt zeigten ein Verhalten, das zwar die Hauptmenge als aus Diäthylester bestehend vermuten ließ, andererseits aber eine quantitative Trennung ausschloß; die Substanz enthielt keine in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen Bestandteile, zeigte den stark erniedrigten Schmelzpunkt des Diäthylesters, so daß sie auf der Tonplatte nicht verrieben werden konnte, da sie unter Druck sofort schmolz und erstarrte als Öl — gleichviel ob durch Schmelzen der Substanz unter Wasser und Filtration oder durch Eindampfen der alkoholischen Lösung gewonnen — nicht plötzlich zu den dicken Prismen wie der geschmolzene Diäthylester, sondern schied erst Nadeln ab, die auf der erst sehr allmählich festwerdenden Masse schwammen.

Trotz der außerordentlich großen Differenz in der Löslichkeit des Dimethyl- und Diäthylesters in Alkohol gelang die Trennung nicht. Ich konnte zwar durch Lösen in sehr wenig Alkohol und nochmalige Umkrystallisation des Ungelösten etwas Dimethylester vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  erhalten; der Diäthylester aber blieb immer noch soweit durch Dimethylester verunreinigt, daß ein reiner Schmelzpunkt nicht gewonnen werden konnte. Jedenfalls steht fest, daß nach 30 Minuten langer Einwirkung von einem Zehntel der berechneten Menge absolut alkoholischen Kalis noch unveränderter Dimethylester vorhanden ist.

Bei 15 Stunden langer Einwirkung von einem Zehntel der berechneten Menge absolut alkoholischen Kalis auf die absolut alkoholische Lösung von 3·5 g Dimethylester war gleichfalls kein in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lösliches Produkt vorhanden; ich erhielt 3·68 g Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt  $43^\circ$ , das sich als reiner Diäthylester erwies; unter diesen Bedingungen wurden also

92% der dem Ausgangsmaterial zugrunde liegenden Säure in das Äthylprodukt verwandelt, es vermag also auch eine unzureichende Menge Alkali eine quantitative Umsetzung herbeizuführen.

**Terephthalsäure: Reversibler Austausch von Äthyl gegen Methyl.**

Die folgende Versuchsreihe zeigt die völlige Reversibilität der in der eben beschriebenen Versuchsreihe beobachteten Erscheinungen. Die reversible Umlagerung des Diäthylesters in Dimethylester ist nach Versuch *a*) unvollständig bei 2 Minuten langer Einwirkung der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis auf die absolut methylalkoholische Lösung des Diäthylesters, vollständig bei 30 Minuten langer Einwirkung, nach Versuch *b*) gleichfalls vollständig bei 30 Minuten langer Einwirkung von Natriummethylat und nach Versuch *c*) auch vollständig bei 15 stündiger Einwirkung von nur einem Zehntel der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis.

Bei Versuch *a*) wurden 3.5 g und 4 g Terephthalsäurediäthylester je 2 und je 30 Minuten der Einwirkung der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis ausgesetzt. Die reversible Umlagerung ist nach 2 Minuten unvollständig; denn es resultierten 3 g eines Gemisches von Dimethyl- und Diäthylester von den bei Versuch *d*) der ersten Versuchsreihe angeführten Eigenschaften; wie dort konnte ich auch hier zwar keinen schmelzpunkt reinen Diäthyl-, wohl aber etwas Dimethylester vom Schmelzpunkt 140° erhalten.

Bei 30 Minuten Einwirkungszeit war die reversible Umlagerung vollständig; nach zirka 5 Minuten trat Dimethylesterabscheidung ein. Die Aufarbeitung war hier etwas anders, indem vom ausgeschiedenen Niederschlag rasch unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und erst das Filtrat angesäuert und mit Wasser versetzt wurde; es schieden hierdurch die noch gelöst gebliebenen Estermengen ab. Die direkt ausgeschiedene Estermenge betrug 2.228 g, die mit Wasser gefällte 1.076 g, beide vom scharfen Schmelzpunkt 140°; somit wurden 95% der dem Diäthylester zugrunde liegenden Säure in Dimethylester übergeführt.

Bei dem in genau der gleichen Weise mit 0.4885 g Diäthylester vorgenommenen Versuch *b)* wurde zum Unterschiede von *a)* mit Natriummethylat gearbeitet. Einwirkungszeit und sonstige Bearbeitung war genau die gleiche. Wieder schied nach zirka 5 Minuten Dimethylester ab. Erhalten wurden im ganzen 0.362 g, entsprechend 87% der zugrunde liegenden Säure. Zu erwähnen ist, daß der mit Wasser ausgefällte Teil des Dimethylesters diesmal nur den Schmelzpunkt 134° zeigte; er enthielt Spuren einer in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen Substanz, wahrscheinlich Methyläthersäure; durch Umkrystallisation erzielte ich den reinen Schmelzpunkt 140°.

Versuch *c)* bewies, daß auch ein Zehntel der berechneten Menge absolut methylalkoholischen Kalis eine quantitative Umlagerung in reversiblen Sinne bewirke. Nur trat jetzt feste Abscheidung erst nach zirka  $\frac{3}{4}$  Stunden ein. Erhalten wurden aus 0.5 g Diäthylester 0.4107 g Dimethylester, also 94%. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen zeigen also, daß unzureichende Alkalimengen in jedem Sinne quantitativen Austausch der Methyl- und Äthylgruppe in den Terephthalsäureestern bewirken können und daß die zum quantitativen Austausch benötigte Zeit in direkter Beziehung zur verwendeten Alkalimenge steht. Die Ausbeuten mit einem Zehntel der berechneten Menge sind durchwegs besser, wahrscheinlich, weil nachträglich auch nicht in Spuren Verseifung eintritt.

#### **Terephthalsäure: Wechselseitiger Austausch von Methyl, Äthyl und Propyl.**

Diese Resultate lassen vermuten, daß auch andere Alkylgruppen in analoger Weise eingeführt werden können. Die nun folgende dritte Versuchsreihe zeigt nun die Austauschfähigkeit von Methyl und Äthyl gegen Propyl und umgekehrt unter analogen Bedingungen. Beim Versuch *a)* wurde auf die absolut propylalkoholische Lösung von 1 g Dimethylester (1 : 100) die berechnete Menge propylalkoholischen Kalis durch 30 Minuten einwirken gelassen; nach Ablauf dieser Zeit wurde mit  $\frac{n}{5}$  HCl-Lösung zurücktitriert und konstatiert, daß kein Alkaliverbrauch, mithin keine Verseifung vor sich gegangen war. Auf Zusatz von viel Wasser trat eine ölige Abscheidung in Form



einer grauen Trübung ein; als filtrierte Proben keine Verstärkung dieser Ausscheidung durch Wasserzusatz mehr ergaben, wurde auf Eis gestellt; während nämlich der Dimethylester durch Wasser aus alkoholischer Lösung in weißen Flocken gefällt wird, scheidet der Diäthylester als Trübung ab, die sich aber beim Stehen zu Flocken ballt, mitunter auch in Krystallen anschießt; bei den Öltröpfchen des Dipropylesters geschieht dies jedoch nur bei Eiskühlung. Binnen einer Stunde klärt sich die Lösung völlig, indem sich am Boden des Gefäßes gleichzeitig harte Klümpchen ausscheiden. Der Niederschlag wog abfiltriert und im Vakuum getrocknet 1.035 g, zeigte den Schmelzpunkt  $28.5^{\circ}$  und keine in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen Bestandteile. Er wurde aus Ligroin mit Zuhilfenahme einer Kältemischung umkrystallisiert, wobei zwei Fraktionen erhalten und schließlich zur Trockene gedampft wurde; der Rückstand krystallisierte in seidenschimmernden Blättchen. Die zwei Fraktionen und der Rückstand zeigten in fortlaufender Reihe die Schmelzpunkte:  $28.5$ ,  $29.5$  und  $29.5$ , die Substanz ist also einheitlich. In der Literatur ist als Schmelzpunkt des Terephthalsäuredipropylesters angegeben:  $31^{\circ}$ .

0.1475 g vakuumtrockener Substanz gaben: 0.362 g  $\text{CO}_2$  und 0.092<sub>1</sub> g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$
C .....	66.93	67.16
H .....	6.99	7.25

Die Substanz ist also Dipropylester. Es wurden 85% der zugrunde liegenden Säure umgesetzt.

Auch die unzureichende Menge propylalkoholischen Kalis bewirkt quantitative Umlagerung, wie Versuch *b*) zeigt, bei dem 2 g Diäthylester der Einwirkung von einem Zehntel der berechneten Menge propylalkoholischen Kalis durch 15 Stunden ausgesetzt wurden; das Äthylprodukt ging völlig in das Propylprodukt über. Erhalten wurden 2.05 g Dipropylester vom Schmelzpunkt  $29.5$ , entsprechend 92.1% umgelagerter Stammsubstanz.

Versuch *c*) zeigt den reversiblen Austausch von Propyl gegen Methyl, sowie daß diese Umwandlung quantitativ ver-



läuft, gleichgültig ob  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{20}$  der berechneten Natriummethylatmenge angewendet wurde. In allen drei Fällen wurden je 0.5 g Dipropylester in zirka 10 cm<sup>3</sup> absoluten Methylalkohols gelöst, also in der zirka 20 fachen Menge. Ich erhielt aus je 0.5 g Ausgangsmaterial bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{20}$  des berechneten Natriummethylats durch 15 Stunden in fortlaufender Reihe 0.3688 g, 0.3658 g und 0.377 g Dimethylester, entsprechend 95, 94 und 97 % der zugrunde liegenden Säure.

### Benzoessäure: Austausch von Methyl gegen Propyl.

Der glatte Austausch der Alkyle bei den Terephthalsäureestern ließ eine Beschränkung gerade auf diese Säure als höchst unwahrscheinlich erscheinen und allgemeine Gültigkeit erwarten. Tatsächlich geht Benzoessäuremethylester, analog behandelt, vollständig in Benzoessäurepropylester über. 23.73 g Methylbenzoat vom Siedepunkt 198° wurden in etwa 250 cm<sup>3</sup> absolutem Propylalkohol gelöst und ein Zehntel der berechneten Menge propylalkoholischen Kalis zugefügt. Nach 40 Stunden — eigentlich war beabsichtigt 15 Stunden einwirken zu lassen — waren feine Krystallblättchen von benzoesaurem Kalium ausgeschieden; die Titration mit  $\frac{1}{5}$  normalem HCl ergab, daß nur mehr geringe Mengen Alkali vorhanden waren. Auf Zusatz von Wasser schied ein wasserhelles Öl ab; es wurde ausgeäthert, vom Äther abdestilliert und schließlich über freier Flamme fraktioniert destilliert. Es gingen große Mengen Propylalkohols (Siedepunkt 96°), zum Schlusse bei 100° über; dann schnellte das Thermometer plötzlich auf 225° und stieg im Laufe der weiteren Destillation langsam bis 230°; es destillierten zwischen 225 bis 230° 22.73 g Öl; aus dem Vorlauf wurden durch nochmalige Fraktionierung 1.02 g vom Siedepunkt 226 bis 230° erhalten. Bei der folgenden Reindestillation erhielt ich 22 g Substanz, aufgefangen zwischen 227 und 230°.

Der Siedepunkt des Propylesters ist in der Literatur mit 228° angegeben.

0.1651 g vom Siedepunkt 229° gaben: 0.441<sub>1</sub> g CO<sub>2</sub> und 0.1055 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$
C .....	72·87	73·13
H .....	7·15	7·31

Berücksichtigt man, daß 10% des Ausgangsmaterials zu Kaliumbenzoat verseift wurden und daher für die Umlagerung nicht mehr in Betracht kamen, so erhielt ich aus 21·36 g Methylbenzoat vom Siedepunkt 198° 22 g reines Propylbenzoat vom Siedepunkt 228°, entsprechend 85% der dem Ausgangsmaterial zugrunde liegenden Säure. Unverändertes Ausgangsmaterial war nicht nachzuweisen.

#### Oxalsäure: Austausch von Äthyl gegen Methyl.

Schließlich wurde noch ein Fettsäureester in analoger Weise behandelt; um möglichst rasch zum Ziel zu gelangen, wurde Oxalsäure gewählt, da ihr Dimethylester fest und daher seine Anwesenheit sehr leicht nachzuweisen sein mußte. Freilich waren speziell hier störende Nebenwirkungen des Methylats durch CO-Abspaltung zu erwarten;<sup>1</sup> doch handelte es sich in diesem Falle nur mehr ob, nicht in welchem Maße, der Diäthyl- in Dimethylester übergeführt werden könne. 29·7 g reines Diäthyloxalat vom Siedepunkte 185° wurden in 250 g absoluten Methylalkohols gelöst, etwas Phenolphthalein zugegeben, ein Zehntel der berechneten Menge Natriummethylatlösung zufließen gelassen; die beim Zufließen entstehende Rotfärbung verschwand augenblicklich; das zugefügte Alkali wirkte also momentan verseifend, der wirkende Katalysator war also nur Augenblicke zugegen. Nach 15 Stunden wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und vom Äther abdestilliert; der Rückstand erstarrte zu einer halbweichen Masse. Bei der Destillation über freier Flamme gingen nach einigen Tropfen Vorlauf 10 g im Rohr erstarrender Substanz, zwischen 160 und 172° über. Die festen Anteile des Destillats wurden durch Absaugen vom anhaftenden Öl befreit, das Öl wurde zum zweiten-

<sup>1</sup> Beilstein, I, p. 647.

mal destilliert und ging zwischen 168 bis 174° über; unter Wasserkühlung zeigte das Destillat abermals Krystallisation. Der gleiche Vorgang wiederholte sich noch mehrmals, bis schließlich 2 g eines bei 171° siedenden Öls gewonnen wurden, die unter Wasserkühlung nichts mehr ausschieden und offenbar ein Gemenge von Methyl- und Äthylester darstellten. Sämtliche bei diesem Verfahren gewonnenen festen Fraktionen wurden gesondert auf ihren Schmelzpunkt untersucht; er war bei allen 55°. Vereinigt wogen sie 7.2 g. Nach den Literaturangaben schmilzt Dimethyloxalat bei 55 und siedet bei 163°. Die vorliegenden 7.2 g Substanz zeigten also den vorgeschriebenen Schmelzpunkt und gingen, geschmolzen und destilliert, genau bei 163° über. Demgemäß erhielt ich trotz des raschen Verbrauchs des zugefügten Alkalis als Dimethylester 33% der dem Ausgangsmaterial weniger 10% des verseiften Anteils zugrunde liegenden Oxalsäure.

---

Ein Versuch, den Austausch der Alkyle in den Phenoläthern durchzuführen, verlief vollständig negativ. Es wurde Anisol in absolutem Äthylalkohol gelöst und ein Zehntel der berechneten Menge Kaliumäthylats zugefügt. Ob nun in der Kälte, oder — um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern — am Wasserbad gearbeitet wurde, das Anisol wurde unverändert zurückgewonnen. Selbstverständlich war auch keine Verseifung eingetreten.

---





## Beitrag zur Radioaktivität der Minerale

(I. Mitteilung)

von

**C. Doelter**, k. M. k. Akad., und **H. Sirk**.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 3. März 1910.)

Es handelt sich im folgenden um die Frage der Radioaktivität von Mineralien, bei denen analytisch kein Gehalt an Thor, Uran oder Radium nachgewiesen wurde, mit denen sonst die Radioaktivität bei Mineralen erfahrungsgemäß in Zusammenhang steht, ferner um die Frage, ob die Aktivität der betreffenden Minerale auf Einschlüsse oder auf isomorphe Beimengungen zurückzuführen ist. Die Untersuchung erstreckt sich vorläufig auf Zirkon, Monazit, Flußspat, Baryt, Gadolinit, Zinnstein und Magnetkies.

Untersuchungen über die Radioaktivität von Mineralen sind ebenso alt wie unsere Kenntnis von der Radioaktivität selbst, denn bekanntlich wurden Ende des vorigen Jahrhunderts die verschiedensten Minerale auf ihre Fähigkeit untersucht photographisch wirksame Strahlen auszusenden und die umgebende Luft elektrisch leitend zu machen. Durch chemische Methoden wurden nun im Jahre 1898 von Herrn und Frau Curie aus dem aktivsten Mineral, der Pechblende, zwei neue Elemente, das Radium und Polonium, extrahiert, wobei deren Aktivität als Wegweiser bei der sukzessiven Anreicherung, die man in den einzelnen aus dem Mineral erhaltenen Fraktionen erzielte, benützt wurde.

Die Jahre 1904 und 1905 brachten eine weitere Serie von Arbeiten, die sich mit der Radioaktivität von Mineralen beschäftigten. Sie wurden unternommen, um die Rutherford'sche Desaggregationstheorie der Materie zu prüfen, nach der im

allgemeinen der Radiumgehalt eines Minerals der in ihm enthaltenen Uranmenge proportional sein muß, und ergaben im wesentlichen deren Bestätigung. Unter diesen Arbeiten sind die wichtigsten die von Mc. Coy,<sup>1</sup> Eve,<sup>2</sup> Boltwood,<sup>3</sup> und Strutt.<sup>4</sup>

Mc. Coy fand, daß die Radioaktivität der Minerale ihrem Urangehalt proportional ist. Boltwood und Strutt bestimmten die relativen Mengen der Radiumemanation, die aus den einzelnen Mineralen entwickelt wird, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Luft, in welcher diese verteilt war, und fanden, daß die so gefundenen Emanationsmengen und daher auch der Radiumgehalt dem Gehalte an Uran proportional ist. Eve bestimmte den Radiumgehalt von Uranerzen, indem er die Intensität der von derben Stücken ausgesandten  $\gamma$ -Strahlen untersuchte. Die Resultate, die er auf diesem Wege erhielt, stimmten mit denen, die sich aus der Messung der Emanation ergaben, vortrefflich überein.

Goldschmidt<sup>5</sup> zeigte in seinen Arbeiten, wie die Messung der Aktivität von Mineralen als diagnostisches Hilfsmittel in der Mineralogie verwertet werden kann.

Kolbeck und Uhlich<sup>6</sup> untersuchten die Radioaktivität verschiedener Minerale auf photographischem Wege, auf dem auch Campbell<sup>7</sup> sowie Levin und Ruer<sup>8</sup> und auch E. Henriot und G. Varon<sup>9</sup> die Radioaktivität von Kalium untersuchten. Wir übergehen die übrigen Arbeiten, bei denen auf photographischem Wege Radioaktivität konstatiert wurde.<sup>10</sup>

Herr und Frau Curie maßen die der Luft von den betreffenden Substanzen erteilte elektrische Leitfähigkeit, indem

<sup>1</sup> H. N. Mc. Coy, Ber. der Deutschen chem. Ges. (1904), p. 2614.

<sup>2</sup> A. S. Eve, Am. Journ. Science (Silliman), 22, 4 und 477.

<sup>3</sup> B. B. Boltwood, Phil. Mag., April 1905.

<sup>4</sup> R. I. Strutt, Proc. Roy. Soc., 2. März 1905.

<sup>5</sup> Moritz Goldschmidt, Zeitschrift für Krystallographie, Bd. 44, p. 545 (1907); Bd. 45, p. 490 (1908).

<sup>6</sup> Zentralblatt f. Mineralogie, Jahrg. 1904, p. 206.

<sup>7</sup> Proc. Cambridge Phil. Soc., XIV, p. 211, Jahrg. 1907.

<sup>8</sup> Physik. Zeitschrift, Bd. 10, p. 576 (1909).

<sup>9</sup> C. R., Bd. 149, p. 30 (1909).

<sup>10</sup> Bezüglich einer Arbeit von J. Knett, Cf. p. 9.

sie das auf einer Platte ausgebreitete Material auf einer konstanten elektrischen Spannung erhielten und die auf eine wenige Zentimeter entfernte, parallele, gleichgroße Platte in einer bestimmten Zeit übergehende Elektrizitätsmenge bestimmten, indem sie diese durch eine gemessene Elektrizitätsmenge kompensierten, die in der betreffenden Zeit durch Deformation eines piezoelektrischen Quarzes freigemacht wurde. Außerdem wandten sie noch eine andere Methode an, bei der die Radioaktivität mittels eines Elektroskopes gemessen wurde. Die zu untersuchende Substanz befand sich auf einer geerdeten Platte, der in Entfernung von wenigen Zentimetern eine Platte parallel gegenübergestellt war, die mit dem Blättchen eines geladenen Elektroskops leitend verbunden wurde. Aus der Beschleunigung des Abfalls der Spannung im Elektroskop, der auch ohne Anwesenheit einer aktiven Substanz erfolgt (sogenannte natürliche Leitfähigkeit), ergab sich die Aktivität des untersuchten Materials. Nach derselben Methode arbeitete auch Mc. Coy und Goldschmidt. Wie dieser angibt, muß, um nach dieser Methode quantitative Bestimmungen ausführen zu können, die zu untersuchende Substanz so stark aktiv sein, daß durch sie die natürliche Leitfähigkeit mindestens auf das Dreifache erhöht wird. Das trat bei unseren nach ähnlicher Methode ausgeführten Messungen nur in seltenen Fällen ein, sie können daher nicht in quantitativer Hinsicht verwertet werden, was bei unseren Versuchen oft schon durch die geringe Menge des zu Gebote stehenden Materials verhindert worden wäre.

Die von uns zur Bestimmung der Radioaktivität verwandte Methode war die von Meyer und Schweidler<sup>1</sup> angegebene (cf. l. c. p. 764, Fig. 1). Es wird dabei die zu untersuchende Substanz mit den geladenen Teilen des Elektroskops in Verbindung gebracht und die Beschleunigung, die seine Entladung dadurch erfährt, gemessen. In den Blättchenträger eines Exner'schen Elektroskops mit Spiegelskala wurde ein Tischchen mit kreisförmiger Platte ( $d = 8\text{ cm}$ ) eingesetzt, die den auf den Hals

---

<sup>1</sup> Meyer und Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen, I. Math.-naturw. Klasse, Bd. 93, p. 763 (1904).



des Elektroskops angebrachten Teller um 4 *cm* überragte. Auf den Teller wurde ein Blechtopf aufgesetzt, der ebenso wie der Teller geerdet war; auf das Tischchen wurde eine zylindrische Glasschale (innerer Durchmesser = 5.7 *cm*, Höhe = 1 *cm*) gestellt, in welche die zu untersuchenden Substanzen eingebracht wurden. Wenn nichts weiter erwähnt, wurde die Substanz als gesiebtes Pulver verwendet und bedeckte bei der Messung den Boden der Schale vollständig in der Höhe von zirka 2 *mm*. Die Glasschale war außen mit Stanniol überklebt, von dem einige Streifen über den Rand der Schale in deren Boden eingeführt wurden.

Bei den Messungen wurde immer mit Potentialen gearbeitet, die einem Ausschlage von 130 bis 150 Teilstrichen entsprachen. Er wurde immer an einem Blättchen des Elektroskops abgelesen. Seine Größe war dem Potential proportional. Es wurde nun die Zeit für den Spannungsabfall von 150 bis 130 des mit der Substanz beschickten Elektroskops gemessen und mit der Zeit verglichen, die ohne Substanz, durch sogenannte natürliche Leitfähigkeit, für diesen Spannungsabfall notwendig war. Die erstere Zeit wird im folgenden (cf. p. 7) mit *M*, die letztere mit *L* bezeichnet und in Minuten ausgedrückt. Diese Messung der natürlichen Leitfähigkeit wurde zwischen den einzelnen Messungen mit Mineralen mehrfach wiederholt. In einigen Fällen wurde der natürliche Spannungsabfall nur durch 10 Minuten verfolgt, wobei die Spannung bis durchschnittlich 135 fiel, und daraus die zum Abfall bis 130 nötige Zeit berechnet. Die so erhaltenen Werte von *L* sind mit einem Stern (\*) bezeichnet.

Wir gehen nun zur Besprechung der einzelnen Minerale und der erhaltenen Resultate über.

### Minerale der Zirkongruppe.

Es handelt sich nun um die Frage, ob auch reiner Zirkon, der frei von Einschlüssen ist, Radioaktivität zeigt oder nur verunreinigter, wobei besonders die Unterschiede zwischen grünem Zirkon und rotem Hyazinth sowie dem gewöhnlichen undurchsichtigen Zirkon in Betracht kommen.



Aus der vorhandenen Literatur geht hervor, daß eine Anzahl von braunen Zirkonen,<sup>1</sup> die ja auch bei der Analyse Thor- und Urangehalt zeigen, radioaktiv sind, nämlich die Zirkone von Nord-Carolina, Virginia und der Malakon von Hiterö.

Uran- und Thorgehalt des Zirkons. Einen bedeutenden analytisch nachweisbaren Gehalt an Uranoxyd zeigen die Zirkone von Rockport (Massachusetts) (analysiert durch Knowlton), von Monte Antero (analysiert von Genth), von Mino (Japan) (analysiert von Tamura). Der Gehalt ist sehr bedeutend.<sup>2</sup> Thoriumoxyd zeigt der Zirkon von Königshain und der von Alve (Alvit). Einige enthalten auch Yttriumoxyd und Ceroyd (Königshain, Alve, Monte Antero, Rockport), aber auch in ceylonischen Zirkonen wurde Yttriumoxyd konstatiert. Demnach zeigen viele Zirkone Gehalt an Uranoxyd, Thoroxyd, Ceroyd und Yttriumoxyd. Leider ist meistens nicht angegeben, ob es sich, wie man vermuten kann, in vielen Fällen nicht um mechanische Beimengungen durch eingewachsene andere Minerale handelt oder ob eine isomorphe Beimengung vorliegt. Es existieren sehr wenig mikroskopische Untersuchungen von Zirkonen und die Analysen stammen auch zum Teil aus einer Zeit, in der man auf die Reinheit des Materials keinen Wert legte. Der Zirkon ist für unsere Untersuchungen besonders wichtig, weil Joly<sup>3</sup> u. a. wahrscheinlich zu machen suchten, daß Zirkoneinschlüsse die pleochroitischen Höfe in Biotit, Cordierit und anderen Mineralen verursachen. Mügge<sup>4</sup> gelang es auch tatsächlich, künstlich ähnliche Höfe zu erzeugen, indem er das hochaktive Radiumbromid direkt auf die Minerale auflegte.

Es gibt bekanntlich sehr verschiedene Zirkone, die sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch spezifisches Gewicht, Brechungsexponenten und Durchsichtigkeit unterscheiden. Die Unterschiede im spezifischen Gewicht sind enorm,

---

<sup>1</sup> Strutt, Proc. Roy. Soc., 1904, 73 (1905).

<sup>2</sup> Siehe Hintze, Mineralogie, p. 1667, und Phil. Mag., 1910, vol. 19, p. 327.

<sup>3</sup> Phil. Mag., März 1897.

<sup>4</sup> Zentralblatt f. Mineralogie, 1909, 71, 113, 142.

4·04 bis 4·74.<sup>1</sup> Dieses verändert sich nun, ebenso wie die optischen Eigenschaften beim Glühen, aber eigentlich chemische Unterschiede lassen sich nicht erkennen; das geringste spezifische Gewicht hat der grüne Zirkon, das höchste ein farbloser. Wenn Einschlüsse und Poren vorhanden sind, ist das spezifische Gewicht kleiner. Glühen des betreffenden Materials erhöht es. Was die Natur des Färbemittels der Zirkone anbelangt, so haben die grünlichen jedenfalls ein anderes Färbemittel als die braunen Zirkone oder die roten Hyazinthe. In ersteren ist neben dem Eisen vermutlich Chrom<sup>2</sup> vorhanden, das vielleicht diese Färbungen zum Teil verursacht. Nach Spezia<sup>3</sup> wäre der Eisengehalt das Färbemittel im Hyazinth, aber nach Untersuchungen von Doelter läßt sich dies nicht aufrecht erhalten, sondern es dürfte ein kolloides Färbemittel, dessen Natur noch unklar ist, mitwirken. Über das Verhalten des Zirkons bezüglich Farbänderungen beim Glühen in verschiedenen Gasen findet man Angaben bei Spezia,<sup>3</sup> K. Simon<sup>4</sup> und Doelter<sup>5</sup> und ferner auch bei W. Hermann.<sup>6</sup> Daß der braune Zirkon sich bei Radiumbestrahlung anders verhält als der grüne, hat einer von uns nachgewiesen<sup>7</sup> und auch gefunden, daß bei gelbgrünen und grünen Zirkonen ein anderes Färbemittel vorliegt als bei braunen und dem als Edelstein verwendeten Hyazinth von roter Farbe.

Grüner Zirkon von Ceylon. Der grüne Zirkon von Ceylon nimmt bekanntlich infolge einiger verschiedener physikalischer Eigenschaften eine Ausnahmstellung ein.<sup>8</sup> Er hat ein anderes spezifisches Gewicht, 4·04 bis 4·3 nach Köchlin,

---

<sup>1</sup> Nach Köchlin, Tschermak's Mineralogische Mitteilungen, Bd. 22, p. 370.

<sup>2</sup> Hermann, Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. 65, p. 382 (1908).

<sup>3</sup> Zeitschrift f. Krystallographie, I, p. 399 (1877). Atti Ac. Tor., 1899, 34, 906.

<sup>4</sup> N. Jahrbuch f. Mineralogie, Beilage, Bd. 26, p. 249 (1908).

<sup>5</sup> Sitzungsberichte d. kais. Akademie, Bd. 117, p. 1282 (1908).

<sup>6</sup> Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. 65, p. 382 (1908).

<sup>7</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden, Steinkopf, p. 39 (1910).

<sup>8</sup> Stefanovič, Zeitschrift f. Krystallographie, Bd. 37, p. 642, Jahrg. 1903.

die grüngelben sind schwerer als die reingrünen. Hlawatsch<sup>1</sup> fand bei gelbgrünen Zirkonen ein spezifisches Gewicht 4·44, einen schönen Zonenbau, wobei Kern und Hülle verschiedene Doppelbrechung besitzen. Stefanovič fand, daß es zweiachsige grüne Zirkone vom spezifischen Gewicht 4·3 gibt, die durch Glühen in den einachsigen normalen Zirkon vom spezifischen Gewicht 4·7 übergeführt werden können.

#### Hyazinthe von Ceylon und von Espailly (Frankreich).

Es wurden durchsichtige Krystalle von Hyazinth aus Espailly (Frankreich) und Ceylon sowohl in natürlichen Körnern, die den Boden der Schale vollkommen bedeckten, als auch im gepulverten Zustande untersucht; außerdem noch ein schön durchsichtiger Zirkon aus Ceylon, bei dem nur einige bohngroße Krystalle vorhanden waren, die den Boden der Schale nur zu einem Viertel bedeckten. Ebenso wurde ein Zirkon von Miasz, der undurchsichtig war, untersucht. Alle diese Proben erwiesen sich als inaktiv, d. h. sie beschleunigten den durch natürliche Zerstreung bewirkten Abfall des Elektroskops nicht. Dasselbe zeigte sich bei einem monazithaltigen norwegischen Zirkon.

Grüner Zirkon. Das Material wurde bei der mikroskopischen Untersuchung rein befunden, insbesondere fehlten undurchsichtige Partien, die als Einschlüsse bekannter radioaktiver Mineralen zu deuten wären. Als Pulver ergab er  $M = 5·5$  und  $5·6$  bei einem  $L^* = 16·2$ . Er bewirkte also fast eine Verdreifachung der natürlichen Leitfähigkeit. Außerdem wurde er in natürlichen bohngroßen Krystallen, die dicht aneinander auf den Boden der Schale gelegt wurden, untersucht und ergab dabei  $M = 5·9$ . Diese Zahl erscheint um zirka 10% kleiner als die am Pulver beobachtete; das erklärt sich aber daraus, daß der Boden der Schale nicht vollkommen durch die dicht aneinander anliegenden Krystalle bedeckt wurde, und es erscheint daher ganz gut möglich, auch am ungepulverten Material derartige Untersuchungen auszuführen, was besonders

---

<sup>1</sup> Köchlin, Tschermak's Min.-petr. Mitteilungen, Bd. 22, p. 370, Jahrg. 1909.



bei kostbaren Substanzen (Edelsteinen) wichtig sein wird. Um sich ein Urteil über die Stärke der hier beobachteten Aktivität zu bilden, wurde nach dem von Meyer und Schweidler<sup>1</sup> für die Messung von Absolutwerten der Aktivität ausgearbeiteten Verfahren die der Luft durch Uranylнитratlösung von bestimmtem spezifischen Gewicht erteilte Leitfähigkeit gemessen. Eine Lösung vom spezifischen Gewicht  $S = 1.23$ , die 9 mm hoch in eine Schale von den geschilderten Dimensionen eingefüllt worden war, bewirkte ein  $M = 1.5$  bei einem  $L = 13.2$ .

Im Gegensatz zu den p. 7 untersuchten Mineralen zeigte sich unreiner roter natürlicher Zirkonsand aus Chile aktiv. Wenn die Schale mit der Substanz beschickt worden war, ergab sich für den erwähnten Spannungsabfall von 150 bis 130 die Zeit  $M = 9.1$ . Hingegen war für diesen Abfall bei leerer Schale die Zeit  $L^* = 14.3$  erforderlich. Ebenso erwies sich brauner Zirkonsand aus Lauterbach (Böhmen) als aktiv. Mit dieser Substanz konnte der Boden der Schale nur fast vollkommen in geringer Höhe zu zirka  $\frac{1}{2}$  mm bedeckt werden. Es ergab sich  $M = 7.6$  und  $7.5$  bei einem  $L = 15.5$ . Unter dem Mikroskop stellte sich dann heraus, daß ein Gemenge von weißen und gelbgrünen Zirkonkrystallen, Saphiren und nicht näher bestimmbar undurchsichtigen Erzen (Titan-eisen?) vorlag. Man kann daher nicht angeben, ob der gelbgrüne Zirkon Träger der Radioaktivität ist oder die Verunreinigungen.

Von weiteren Mineralen der Zirkongruppe wurden Zirkonoxyd  $ZrO_2$ , Rutil  $TiO_2$ , Zinnstein und außerdem auch Titanit untersucht.

Baddeleytähnliche, dunkelgraue Zirkonoxyd Favas<sup>2</sup> aus Minas Geraes in Brasilien erwiesen sich als aktiv. Sie ergaben in einer Schichtdicke von 3 mm  $M = 6.4$  und  $6.1$ . Dabei war  $L^* = 13.3$ . Im Anschlusse daran wurde chemisch reines Zirkonoxyd (*Zirkonium oxydatum* E. Merk) geprüft und inaktiv gefunden. Ein Rutil von Malonitz (Böhmen)

<sup>1</sup> Meyer und Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen, II., Sitzungsberichte d. kais. Akademie, Bd. 113, p. 1061 (1904).

<sup>2</sup> Hussak und Reitingen, Zeitschrift f. Krystallographie, Bd. 37, p. 566 (1903), erwähnen keinen Thor- und Urangehalt.



wurde inaktiv gefunden, ebenso Zinnstein aus Banca (Indien). Ferner wurden zwei Krystallplatten von Titanit aus Pfitsch untersucht, sie ergaben keine Aktivität, doch wollen wir in einer späteren Abhandlung auf diesen Punkt noch einmal zurückkommen.

### Monazit.

Diamantführender Monazitsand aus Bahia (Brasilien) erwies sich, wie zu erwarten, als stark aktiv, er ergab  $M = 7.1$  und  $7.8$  bei einem  $L^* = 13.3$ . Das Material bestand nicht aus reinem Monazit.

Ferner wurde ein Monazitkrystall von Moss (Norwegen) untersucht. Er war vor der Messung mit Paraffin bekleidet worden mit Ausnahme einer gut ausmeßbaren Orthopinakoidfläche vom Flächeninhalt  $9.1 \text{ cm}^2$ . Er ergab ein  $M = 2.7$  und  $3.0$  bei  $L = 14.2$ . Der Monazit war nicht ganz rein, er enthielt braune, undurchsichtige Einschlüsse; indessen muß die Radioaktivität nicht sicher auf Rechnung dieser Einschlüsse geschrieben werden, da ja eine isomorphe Beimengung von Thoriumorthophosphat auch möglich wäre und auch in einigen Monaziten mit Recht angenommen wird. Allein dies ist doch noch nicht entschieden, da nach Penfield<sup>1</sup> die Monazite öfters Einschlüsse von Thorit oder vielmehr von seinen Umwandlungsprodukten enthalten. Ähnliches beobachtete auch O. Mann.<sup>2</sup> Es wird sich die Notwendigkeit ergeben, die Monazite in dieser Hinsicht weiter zu untersuchen, insbesondere nach Entfernung etwaiger Thoriteinschlüsse, um zu entscheiden, ob die Radioaktivität des Monazits eine erborgte ist oder der Substanz in Wirklichkeit zukommt.

### Baryte.

Da von Knett<sup>3</sup> an den Barytkrystallen der Karlsbader Thermen auf photographischem Wege Radioaktivität konstatiert wurde, wurden verschiedene Sorten von verschiedenem Vorkommen untersucht. Es wäre nämlich bei der Isomorphie von  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{RaCl}_2$  möglich, daß auch im schwefelsauren Baryt

<sup>1</sup> Am. Journ., 24, 250 (1882), ferner 36, 317 (1888).

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation, Dresden 1904.

<sup>3</sup> Sitzungsberichte der kais. Akad., Bd. 113, p. 753.

etwas Radium vorkommt; allein Baryte von Rabenstein (Tirol), Příbram, Mies, Brixlegg (letzterer Sr-haltig) erwiesen sich inaktiv.

#### Flußspat.

Ein aus Grönland stammender derber, stark verunreinigter, yttriumhaltiger Flußspat, der radioaktiv sein soll, ergab auch tatsächlich  $M = 9.0$  bei  $L = 16.4$ . Wir unterwarfen einen dunkelviolett gefärbten Flußspat von Schlaggenwald der Untersuchung, konnten aber keine Radioaktivität konstatieren. Es ist dies merkwürdig, weil die Färbung wahrscheinlich durch Radiumstrahlen hervorgebracht wird und man daher Einschlüsse radioaktiver Substanzen vermuten könnte. Hingegen erwies sich Stinkflußspat aus Wölsendorf aktiv (Schichtdicke  $= 3.5 \text{ mm}$ ). Er ergab  $M = 11.0$  bei  $L = 16.4$ .

Schließlich sei erwähnt, daß eine Krystallgruppe von Magnetkies von Loben in Kärnten auch auf ihre Aktivität untersucht wurde. Es ließ sich keine Aktivität bestimmt konstatieren, doch behalten wir uns vor, auf diese Frage später zurückzukommen.

#### Resultate.

Zirkon zerfällt in mehrere Varietäten. Die grünen, reinen sind radioaktiv, die untersuchten reinen roten und braunen nicht. Es läßt sich vorläufig nicht entscheiden, ob die undurchsichtigen braunen Zirkone wie die grünen ihre Aktivität einer isomorphen Beimengung von Thoriumoxyd verdanken oder einer Verunreinigung. Monazit ist vielleicht kein radioaktives Mineral, sondern durch Beimengungen von Thorit radioaktiv geworden. Ferner wurden Rutil, Zinnstein, Baryte u. a. untersucht und erwiesen sich als inaktiv. Von Flußspaten erwiesen sich einige als aktiv.

---

Der physikalische Teil dieser Arbeit wurde im II. physikalischen Institute der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt. Für Überlassung des Arbeitsplatzes sprechen wir Herrn Prof. Mach unseren verbindlichsten Dank aus. Die untersuchten Minerale wurden uns größtenteils vom k. k. Naturhistorischen Hofmuseum Wien freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Direktor Berwerth unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

---

## Über die Bildung von Aminperoxyden bei Brucin und Strychnin

von

Dr. Gustav Mossler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Allgem. österr. Apothekervereines.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

Durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf gewisse Amine entstehen Körper, welche in der Klasse der Aminoxyde zusammengefaßt werden und die gemeinsame Eigenart besitzen, daß am Stickstoff ein lockeres, durch Reduktionsmittel leicht abspaltbares, doppelt gebundenes Sauerstoffatom hängt. Als Bildungsbedingungen wurden von Auerbach und Wolfenstein<sup>1</sup> festgestellt, daß das Stickstoffatom tertiär, und zwar an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein muß, und daß ferner keines der Kohlenstoffatome in der Form eines Säurerestes vorliegen darf. Diese einschränkenden Bedingungen für die Bildung von Aminoxyden wurden wiederholt zu diagnostischen Zwecken verwertet, so von Pictet und Mattisson bei Strychnin,<sup>2</sup> Pictet und Jenny bei Brucin<sup>3</sup> und Freund bei Cevin.<sup>4</sup> Zu dem gleichen Zwecke war auch von mir das durch Einwirkung von Bromcyan auf Brucin erhaltene isomere Allobrucin<sup>5</sup> mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt worden. Überraschenderweise entstand dabei ein Körper, der nach der Analyse zwei in leicht abspaltbarer Form vorliegende Sauerstoffatome angenommen hatte, doch konnte

<sup>1</sup> Berl. Ber., 32, p. 2507.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 38, p. 2782.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 40, p. 1172.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 37, p. 1946.

<sup>5</sup> Monatshefte für Chemie, 31, p. 1.



die Elementarformel keinen Aufschluß darüber geben, ob tatsächlich ein Vertreter der bisher unbekannten Klasse von Aminperoxyden mit zwei am Stickstoff stehenden, aktiven Sauerstoffatomen der Zusammensetzung  $C_{23}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2O$  vorliegt oder eine Krystallverbindung von Wasserstoffsuperoxyd mit einem Aminoxyd  $C_{23}H_{26}N_2O_5 + H_2O_2$ , da das vermutliche Peroxyd ein Molekül Wasser festhält, welches ohne Sauerstoffverlust, das heißt Übergang in das Aminoxyd nicht entfernt werden konnte. Versuche mit Brucin ergaben, daß auch dieses unter geeigneten Bedingungen einen analogen, zwei aktive Sauerstoffatome enthaltenden Körper liefern kann, weshalb zur Entscheidung der Frage das leichter zugängliche Brucinderivat verwendet und der Versuch auch auf das analog gebaute Strychnin ausgedehnt wurde. In den, ähnlich wie bei Allobrucin, durch Wasserstoffsuperoxydeinwirkung erhaltenen Körpern müssen nach ihrem Verhalten die beiden aktiven Sauerstoffatome am Stickstoff hängen, wonach sie als Zugehörige einer bisher unbekannten Klasse von Aminperoxyden zu betrachten sind. Das Entstehen von Körpern mit Peroxydnatur bei Strychnin und Brucin vermuteten bereits Pictet und seine Mitarbeiter, indem die von ihnen hergestellten Aminoxyde mit einer Substanz verunreinigt erhalten wurden, welche Jodkalistärkekleister augenblicklich bläute, während die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten oder aus Salzen regenerierten Aminoxyde diese Fähigkeit nicht besitzen. Auch durch Erwärmen der wässerigen Lösung mit Platinmohr konnte diese, vermutlich Peroxydnatur besitzende Verunreinigung zerstört werden.

Brucin und Strychnin lassen sich vollständig in die Peroxyde überführen, wenn die Einwirkung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd genügend lang und bei erhöhter Temperatur ausgeführt wird, wobei eine entsprechende Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds erzielt werden muß. In wässriger Lösung dissoziieren die Peroxyde zum Teil zu Wasserstoffsuperoxyd und Aminoxyd, und zwar Strychninperoxyd sehr erheblich stärker als Brucinperoxyd, weshalb auch bei der Darstellung des Strychninperoxyds eine viel größere Wasserstoffsuperoxydkonzentration der auskrystallisierenden Lösung



nötig ist. Nicht dissoziierende Lösungsmittel, wie Alkohol oder Chloroform, lösen ohne Zersetzung. Die Bildung des Aminperoxyds erfolgt über das Aminoxyd als Zwischenprodukt, indem man einerseits das fertige Aminoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd weiter zu dem Peroxyd oxydieren kann und andererseits durch Behandeln der wässerigen Lösung des Peroxyds mit Platinmohr das Aminoxyd zurückerhält. Die Peroxyde des Brucins und Strychnins krystallisieren mit Krystallwasser, von dem ein Teil im Vakuum oder durch erhöhte Temperatur entfernt werden kann; ein gewisser Gehalt an Wasser scheint jedoch zur Beständigkeit des Peroxyds nötig und somit als Konstitutionswasser vorhanden zu sein, indem mit der Entfernung des letzten Moleküls Krystallwasser zugleich auch Sauerstoffverlust und Übergang in das Aminoxyd eintritt. Dieses Verhalten macht es unmöglich, aus der Elementarformel eines wasserfreien Peroxyds den bündigsten Beweis dafür zu erhalten, daß die beiden aktiven Sauerstoffatome im Verband des Aminmoleküls stehen, nicht aber einerseits als Wasserstoffsuperoxyd und andererseits als Aminoxyd in einer Krystallgemeinschaft vorliegen. Auf den Charakter von Aminperoxyden kann nur indirekt aus dem physikalischen und chemischen Verhalten geschlossen werden.

Schon die Feststellung, daß nur durch entsprechende Energiezufuhr in Form von Wärme eine vollständige Überführung in das Peroxyd möglich ist, weist auf den chemischen Charakter der Sauerstoffaufnahme hin. Ferner ist der Zerfall in wässriger Lösung zu Wasserstoffsuperoxyd und Aminoxyd von dem Lösungsverhältnisse abhängig und kann durch einen Wasserstoffsuperoxydgehalt zurückgedrängt werden, was einer Dissoziationerscheinung und somit einem chemischen Zerfall entspricht. Weiter läßt das optische Verhalten auf eine chemische Anlagerung schließen. Strychnin- und Brucinnoxyd sind sehr wenig linksdrehend. Brucinperoxyd dreht bedeutend stärker nach links, während beim Übergang des Strychninoxyds in das Peroxyd sogar die Drehungsrichtung verkehrt wird. Strychninperoxyd ist rechtsdrehend. Ein gewissermaßen Nebeneinanderliegen von optisch inaktivem Wasserstoffsuperoxyd mit dem Aminoxyd in Form einer Krystallverbindung ohne engere

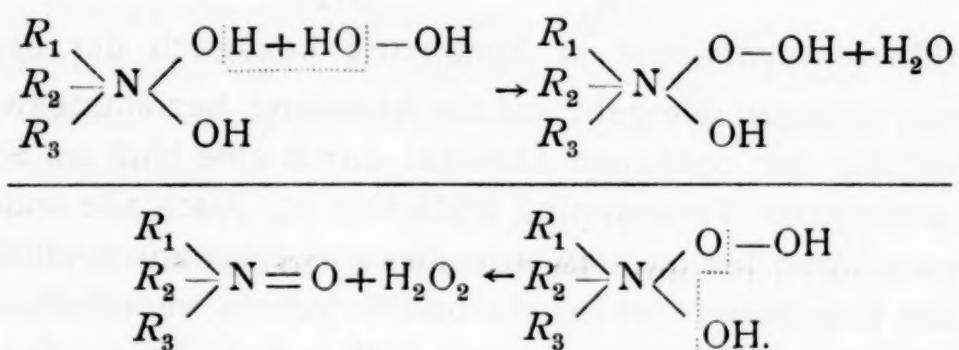
chemische Bindung kann das spezifische Drehungsvermögen nicht erhöhen, beziehungsweise umkehren. Schließlich ist das Verhalten bei der Salzbildung anzuführen. Die Peroxyde sind als solche nicht fähig, Salze zu bilden, man erhält neben Wasserstoffsuperoxyd die Salze der Aminoxyde. Bei Brucinperoxyd konnte durch Gegenwart einer starken Wasserstoffsuperoxydkonzentration die Salzbildung zum Teil verhindert werden, indem neben Brucinoxydsulfat trotz überschüssiger Schwefelsäure unverändertes Brucinperoxyd auskrystallisierte. Diese teilweise Verhinderung der Salzbildung durch den einer Dissoziation entgegenstehenden Druck einer konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung kann nur so erklärt werden, daß das salzbildende Stickstoffatom der Säureeinwirkung durch eine Anlagerung entzogen wird, welche vorerst zu Aminoxyd und Wasserstoffsuperoxyd zerfallen muß, bevor das entstandene Aminoxyd das Salz liefern kann. Krystallwasserstoffsuperoxyd könnte auf die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs gegen Säuren keinen Einfluß ausüben. Es muß somit der Stickstoff außer mit dem »Oxydsauerstoff« auch noch mit dem zweiten, zu Wasserstoffsuperoxyd dissoziierenden »Peroxydsauerstoff« in Verbindung stehen, was dem Vorliegen eines Aminperoxyds entspricht.

Bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel für die Sauerstoffanlagerung an Stickstoff zu einem Aminperoxyd muß einerseits auf den früher erwähnten Gehalt an Konstitutionswasser Rücksicht genommen werden, andererseits muß die Veränderung der optischen Aktivität aus der Konfiguration erklärlich sein. Da am übrigen Kerne keinerlei Änderung erfolgt, muß die Asymmetrieänderung den Stickstoff betreffen. Man wird ähnlich wie Bamberger und Rudolf<sup>1</sup> annehmen dürfen,

daß die Gruppe  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \diagup \\ N=O \\ R_3 \diagdown \end{array}$  des Aminoxyds in wässriger Lösung als Hydrat  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \diagup \\ N \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \\ R_3 \end{array}$  zu schreiben ist. Die Ein-

<sup>1</sup>1. Ber., 41, p. 3290.

wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und die Dissoziation in wässriger Lösung verläuft nach:



Die Formulierung der Aminperoxydgruppe als  $\equiv \text{N} \begin{array}{c} \text{O} - \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  entspricht der gewöhnlichen Auffassung von organischen Peroxyden. Beispielsweise wird die Benzopersäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{OH} \\ \text{O} \end{array}$  geschrieben. Der zur Beständigkeit des Peroxyds nötige Gehalt an Konstitutionswasser wird aus der aufgestellten Formel

begreiflich, indem durch Wasseraustritt ein Ring  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$

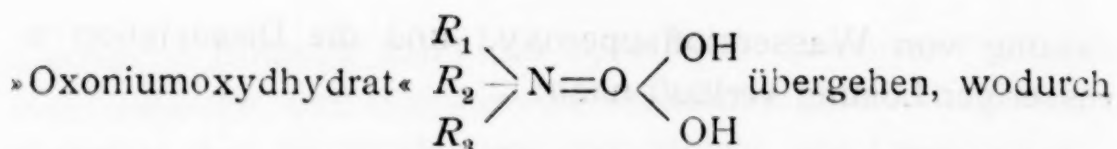
entstehen müßte, dem man infolge der Spannung keine Beständigkeit zutrauen kann. Ferner wird, abgesehen von den im Stickstoff hängenden Kohlenstoffketten, das bezüglich des Sauerstoffs im Aminoxyd symmetrische Stickstoffatom  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \text{N} = \text{O}$  oder  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  durch die Peroxybildung asymmetrisch, wodurch die Änderung des spezifischen Drehungsvermögens durch die am Stickstoff hängenden sauerstoffhaltigen Gruppen allein erklärlich wird.

Es wäre eine Erklärung der Aminperoxydbildung auch nach der Oxoniumtheorie<sup>1</sup> möglich, nach welcher unter Umständen der Sauerstoff vierwertig auftreten kann. Die Oxonium-

base  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \text{N} = \text{O} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$  würde durch die Oxydation in ein

<sup>1</sup> Bayer und Villiger, Berl. Ber., 34, p. 2684.





die frühere Asymmetrie in Symmetrie bezüglich der beiden Hydroxylgruppen übergeht und die Änderung, beziehungsweise Umkehrung der optischen Aktivität durch eine bloß am Stickstoff eintretende Veränderung erklärlich ist. Auch alle anderen Erscheinungen lassen sich aus dieser Formulierung erklären.

Die Ergebnisse bei Brucin und Strychnin veranlaßten die Ausdehnung der Versuche auch auf andere Amine mit der erforderlichen Konstitution, doch konnte in keinem weiteren Falle das Aminoxyd in ein Peroxyd übergeführt werden. Die Ursache dürfte in der Nichtbeständigkeit gegen die so intensive Einwirkung von hochkonzentriertem Wasserstoffsuperoxyd liegen, wozu noch kommt, daß die Wasserstoffsuperoxydkonzentration infolge des durch die Zersetzungsprodukte eintretenden Sauerstoffverbrauches nicht auf der benötigten Höhe erhalten werden kann. Bekanntlich sind gerade Brucin und Strychnin sehr widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe und dieser Resistenz des Kohlenstoffkernes ist in erster Linie die Möglichkeit einer Aminperoxydbildung zu danken.

### Brucinperoxyd.

Zur Darstellung erwärmt man 10 g Brucin mit 300  $\text{cm}^3$  Wasserstoffsuperoxyd (3%) durch eine Stunde auf dem lebhaft siedenden Wasserbad in einer flachen Schale und trägt nach und nach weitere 100  $\text{cm}^3$  Wasserstoffsuperoxyd ein. Die Lösung ist nur wenig gelblich gefärbt und scheidet im Vakuum nach ungefähr 24 Stunden die Krystalle ab. Die Mutterlauge, aus welcher ungefähr zwei Drittel des ursprünglich verwendeten Brucins auskrystallisiert sind, enthält dann beiläufig 7%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und scheidet bei weiterer Konzentration im Vakuum nochmals Krystalle mit höherem Sauerstoffgehalt ab, welche später beschrieben werden. Durch systematische Versuche wurde ermittelt, daß einerseits ein entsprechender Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd nötig ist, andererseits durch genügend lange Zeit erwärmt werden muß, wobei die Konzentration des Wasserstoff-



superoxyds von selbst entsprechend erhöht wird. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs geschah nach dem Vorgang von Pictet durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die warme salzsaure und mit Bariumchlorid versetzte wässrige Lösung, Auskochen des Schwefeldioxyds und Wägen des gebildeten Bariumsulfats.

- I. Erwärmen von 5 g Brucin mit 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 1·7 % (zur Peroxydbildung nötige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge + 10 %) auf 60° bis eben zum Lösen, krystallisieren im Vakuum. 0·5533 g, vakuumtrocken, geben 0·3471 g BaSO<sub>4</sub>.
- II. Erwärmen von 5 g Brucin mit 115 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 3 % auf dem siedenden Wasserbad durch 20 Minuten. Krystallisieren im Vakuum. 0·4138 g, vakuumtrocken, geben 0·2644 g BaSO<sub>4</sub>.
- III. 10 g Brucin in 400 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 3 % auf dem Wasserbad gelöst. Eine Hälfte im Vakuum zur Krystallisation gebracht. 0·5191 g, vakuumtrocken, geben 0·4255 g BaSO<sub>4</sub>.
- IV. Die andere Hälfte durch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann erst im Vakuum zur Krystallisation eingeengt. 0·4615 g, vakuumtrocken, geben 0·4529 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 2 Atome Sauerstoff	Gefunden			
		I	II	III	IV
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	100·86	62·73	63·90	81·97	98·13

Die Krystalle des Brucinperoxyds wurden durch Absaugen und Waschen von anhängendem Wasserstoffsperoxyd befreit und sind in der Krystallform identisch mit den Krystallen von Brucinoxid. Die lufttrockenen Krystalle enthalten bei langsamer Krystallisation 4 Moleküle Krystallwasser, bei rascherem Auskrystallisieren infolge stärkerer Konzentration nur 3 Moleküle. Das vakuumtrockene Präparat hält 2 Moleküle Krystallwasser zurück.

- I. 0·4607 g, lufttrocken, verlieren im Vakuum 0·0338 g.
- II. 0·4780 g,     »     »     »     »     0·0342 g.
- III. 2·6840 g,     »     »     »     »     0·1058 g.
- IV. 3·9078 g,     »     »     »     »     0·1537 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $2\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	7.22	7.33	7.15

	Berechnet für $\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		III	IV
$\text{H}_2\text{O}$ .....	3.75	3.94	3.93

Das vakuumtrockene Präparat besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  und enthält 2 Atome aktiven Sauerstoff.

- I. 0.2473 g geben 0.5421 g  $\text{CO}_2$  und 0.1438 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.2097 g geben 0.4582 g  $\text{CO}_2$  und 0.1244 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 I. 0.3839 g liefern 0.4025 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 II. 0.2786 g liefern 0.2863 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
C .....	59.74	59.85	59.58
H .....	6.49	6.45	6.59
2 aktive O als $\text{BaSO}_4$ ...	100.86	104.85	102.76

Durch Erhitzen des vakuumtrockenen Präparats auf  $100^\circ$  oder Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kann noch ein Molekül Wasser entfernt werden.

- I. 0.9157 g, vakuumtrocken, verlieren bei  $100^\circ$  0.0368 g.  
 II. 0.9913 g, vakuumtrocken, verlieren bei  $100^\circ$  0.0359 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	3.89	4.01	3.62

- I. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  geben 0.2466 g 0.5608 g  $\text{CO}_2$  und 0.1412 g  $\text{H}_2\text{O}$ . 0.3935 g liefern 0.3979 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 II. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten, geben 0.2176 g 0.4936 g  $\text{CO}_2$  und 0.1230 g  $\text{H}_2\text{O}$ . 0.3409 g liefern 0.3493 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2O$	Gefunden	
		I	II
C.....	62·16	62·01	61·86
H.....	6·30	6·36	6·28
2 aktive O als $BaSO_4$ ...	104·95	101·11	102·46

Durch Erhitzen auf  $110^\circ$  tritt weiterer, langsamer Gewichtsverlust ein, doch entweicht mit dem Wasser zugleich auch aktiver Sauerstoff. Daraus ist zu schließen, daß das letzte Wassermolekül enger gebunden ist, als einem Krystallwasser zukommt.

Das lufttrockene Brucinperoxyd zeigt bei langsamem Erhitzen gegen  $115$  bis  $125^\circ$  Erweichen und schaumiges Auftreiben; Schmelzen tritt erst später bei  $202$  bis  $203^\circ$  unter vollständiger Zersetzung ein. Bei sehr raschem Erhitzen erfolgt das Schäumen unter teilweisem Schmelzen etwas tiefer; um  $115^\circ$ . Das vakuumtrockene Peroxyd zeigt das Erweichen unter schaumigem Auftreiben erst bei ungefähr  $135^\circ$ , der eigentliche Schmelzpunkt liegt bei  $202$  bis  $203^\circ$  unter Zersetzung und Gasentwicklung. Das Erweichen und schaumige Auftreiben bei  $120$ , beziehungsweise  $135^\circ$  entspricht offenbar der Zersetzungstemperatur des Peroxyds zu Oxyd und Sauerstoff.

Das Brucinperoxyd ist in kaltem Wasser zu ungefähr  $9\%$  löslich, leichter in warmem Wasser. In wässriger Lösung erfolgt teilweise Dissoziation zu Brucinoxid und Wasserstoffsuperoxyd. Die Größe der Dissoziation ist von dem Lösungsverhältnis abhängig und wird durch Wasserstoffsuperoxyd zurückgedrängt. Deshalb sind die aus einer wässrigen Lösung zuerst abgeschiedenen Krystalle ein Gemisch von dissoziiertem Brucinoxid mit Peroxyd, die später erhaltenen Krystalle, die sich aus einer durch Dissoziation entstandenen Wasserstoffsuperoxydlösung abgeschieden, sind reines Peroxyd. Dreiprozentiges Wasserstoffsuperoxyd, welches in der Kälte nur  $6\%$  zu lösen vermag, hindert die Dissoziation vollständig. Daß der Sauerstoffverlust des Peroxyds nicht Abspaltung von elementarem Sauerstoff ist, geht daraus hervor, daß durch Kochen der wässrigen Lösung kein Verlust an aktivem Sauerstoff eintritt.

- I a. Lösung 1 : 10 in warmem Wasser. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle geben, vakuumtrocken, aus 0·4698 g 0·3731 g BaSO<sub>4</sub>.  
 I b. Die Mutterlauge des vorherigen Versuches im Vakuum weiterkrystallisieren lassen. 0·4248 g, vakuumtrocken, geben 0·4312 g BaSO<sub>4</sub>.  
 II. Lösung 1 : 6 in warmem Wasser. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle geben, vakuumtrocken, aus 0·4264 g 0·3628 g BaSO<sub>4</sub>.  
 III. Lösung 1 : 10 in dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd. Die ersten Krystalle geben, vakuumtrocken, aus 0·3635 g 0·3541 g BaSO<sub>4</sub>.  
 IV. 0·4350 g in 500 cm<sup>3</sup> Wasser durch eine halbe Stunde gekocht. Erhalten 0·4335 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2O + H_2O$				
2 aktive O als BaSO <sub>4</sub> . . . .	100·86				
	Gefunden				
	I a	I b	II	III	IV
2 aktive O als BaSO <sub>4</sub> . . . .	79·41	101·50	85·08	97·41	99·65

Alkohol und Chloroform lösen als nichtdissoziierende Lösungsmittel ohne Zersetzung, in Äther ist der Körper unlöslich. Entsprechend der Dissoziation bläut die wässrige Lösung augenblicklich Jodkalistärkekleister und liefert mit Äther und Chromsäure die Wasserstoffsuperoxydreaktion. Die salzsaure Lösung färbt sich in kurzer Zeit rot, indem Chlor gebildet wird, das die bekannte Farbenreaktion verursacht.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Brucinperoxyds mit Platinmohr, so entsteht unter lebhafter Sauerstoffentwicklung Brucinoxyd. Dieses besitzt die von Pictet und Jenny<sup>1</sup> angegebenen Eigenschaften bezüglich Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt, Elementarformel und Gehalt an aktivem Sauerstoff und liefert keine Jodkalistärkereaktion. Die Bildung des Aminoxyds aus dem Peroxyd durch Platinmohr ist mit Rücksicht auf die Dissoziation leicht verständlich, indem durch die Zerstörung des dissoziierten Wasserstoffsuperoxyds die Dissoziation schließlich vollständig werden muß.

Umgekehrt kann das Brucinoxyd durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd wieder in das Peroxyd übergeführt

<sup>1</sup> Berl. Ber., 40, p. 1172.



werden. Aus den Versuchen ergibt sich die schon früher betonte Notwendigkeit einer längeren Einwirkung bei erhöhter Temperatur, was einer chemischen Anlagerung entspricht, während die Aufnahme von Krystallwasserstoffsperoxyd schon durch Lösen eintreten könnte.

- I. 3 g Brucinoxyd mit 80 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsperoxyd von 3 0/0 in der Wärme eben gelöst und im Vakuum krystallisieren lassen. 0·4167 g, vakuumtrocken, geben 0·3365 g BaSO<sub>4</sub>.
- II. 3 g Brucinoxyd mit 80 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsperoxyd von 3 0/0 auf dem Wasserbad durch 1 Stunde erwärmt und im Vakuum krystallisieren lassen. 0·3021 g geben 0·3108 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden	
		I	II
2 aktive O als BaSO <sub>4</sub> ..	100·86	80·75	102·88

Die Feststellung der optischen Aktivität erfolgte wegen der in Wasser eintretenden Dissoziation in Lösung mit dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd, welches optisch inaktiv ist. Zwei gesondert hergestellte Präparate ergaben:

- I.  $c = 6·04$ ,  $l = 2·2$  dm,  $t = 21^\circ$ ,  $\alpha = -0·68^\circ$ .
- II.  $c = 5·60$ ,  $l = 2·2$  dm,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha = -0·61^\circ$ .

Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen:

$$\alpha_{[D]} = \text{I. } -5·12^\circ, \text{ II. } -4·95^\circ.$$

Für Brucinoxyd beträgt in wässriger Lösung  $\alpha_{[D]} = -1·63^\circ$  oder  $-1·66^\circ$ .

Die Versuche der Salzbildung wurden mit Schwefelsäure ausgeführt, da Salzsäure wegen der Oxydation zu Chlor nicht brauchbar ist. Versetzt man eine wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so krystallisiert nur Brucinoxydsulfat aus, während die von den Krystallen getrennte Mutterlauge den ganzen »Peroxydsauerstoff« als Wasserstoffsperoxyd enthält. Aus einer angesäuerten Lösung in dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd scheidet sich neben wenig unverändertem Peroxyd hauptsächlich Brucinoxydsulfat aus; der Schwefelsäuregehalt des Salzes ist etwas geringer, hingegen der Gehalt an aktivem Sauerstoff größer als die Berechnung. Wird aber

die Wasserstoffsuperoxydkonzentration der Lösung über 6% erhöht, so enthalten die abgeschiedenen Krystalle nur ungefähr die Hälfte der berechneten Schwefelsäure, dafür aber um die Hälfte mehr aktiven Sauerstoff, als dem Brucinoxydsulfat entspricht. Das Brucinperoxyd vermag als solches keine Salze zu bilden, erst das durch Dissoziation entstandene Aminoxyd reagiert mit der Säure. Wird die zur Salzbildung erforderliche Dissoziation erschwert, so kann dadurch die Reaktion mit der Säure zum Teil gehindert werden. Die analytischen Bestimmungen erfolgten in der Weise, daß einmal die Schwefelsäure als solche mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung gefällt wurde und das andere Mal die Bestimmung der Gesamtmenge Bariumsulfat nach dem Behandeln mit Schwefeldioxyd erfolgte. Die Differenz entspricht dem Gehalt an aktivem Sauerstoff.

- I. Vakuumtrockene Krystalle aus der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lösung in Wasser. 0·3183 g geben direkt 0·1435 g  $\text{BaSO}_4$ , 0·4575 g geben nach Einwirkung von  $\text{SO}_2$  0·3998 g  $\text{BaSO}_4$ .
- II. Vakuumtrockene Krystalle aus der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lösung in dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd. 0·3566 g geben direkt 0·1504 g  $\text{BaSO}_4$ , 0·4580 g geben nach der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  0·4415 g  $\text{BaSO}_4$ .
- III. u. IV. Vakuumtrockene Krystalle aus der mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lösung in Wasserstoffsuperoxyd von 6% (und 8%). 0·3652 g geben direkt 0·1223 g  $\text{BaSO}_4$  (0·4370 g geben 0·1156 g  $\text{BaSO}_4$ ). 0·3723 g geben nach der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  0·3782 g  $\text{BaSO}_4$  (0·4486 g geben 0·4329 g  $\text{BaSO}_4$ ).

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden			
		I	II	III	IV
$\text{H}_2\text{SO}_4$ als $\text{BaSO}_4$ . . . . .	45·86	45·08	42·17	33·48	26·45
Aktiver O als $\text{BaSO}_4$ . .	45·86	42·30	54·23	68·11	70·05

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd werden dem Peroxyd die beiden locker angelagerten Sauerstoffatome vollständig entzogen, wobei als Zwischenprodukt das Aminoxyd entsteht. Man kann dies in alkoholischer Lösung feststellen, wobei ein Gemisch der schwer löslichen Sulfate des Brucinoxyds und der Base ausfällt. Zur wässrigen Lösung setzt man zweckmäßig Salzsäure und Bariumchlorid zu, da sich sonst ein nicht näher untersuchter, unlöslicher, amorpher Körper abscheidet. Die aus

dem Peroxyd zurückerhaltene, vom aktiven Sauerstoff freie Base ergab bei der Untersuchung, daß sie in vakuumtrockenem Zustand die Zusammensetzung des Brucins besitzt, aber sich durch etwas höheren Krystallwassergehalt (16·82 und 17·04% gegen 15·45% bei krystallwasserhaltigem Brucin), Schmelzpunkt (krystallwasserhaltig bei 79 bis 80°, wobei gegen 130° Erweichen merklich ist) und das spezifische Drehungsvermögen ( $[\alpha_D] = -112·3$  in Chloroformlösung) unterscheidet. Das ganze Verhalten weist darauf hin, daß ein Gemisch von Brucin mit hauptsächlich Allobrucin zurückerhalten wurde. Die Umlagerung des Brucins über das Peroxyd zu Allobrucin wird verständlich, wenn man die zur Bildung des Allobrucins<sup>1</sup> führende Reaktion durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan an Stickstoff mit der hier erfolgten Anlagerung und Wiederabspaltung von Sauerstoff vergleicht. Jedenfalls erfolgt aber im letzteren Falle die Umlagerung zu Allobrucin erst bei der Abspaltung, da Allobrucinperoxyd und Brucinperoxyd verschiedene Körper sind.

Aus der Mutterlauge, nach dem Abscheiden der Hauptmenge von Brucinperoxyd, lassen sich durch weiteres Einengen im Vakuum Krystalle erhalten, welche mehr als den für Peroxyd berechneten Gehalt an aktivem Sauerstoff enthalten. Der Gehalt wurde bei verschiedenen Präparaten etwas schwankend gefunden und betrug im höchsten Falle 140·36% als  $\text{BaSO}_4$ . Durch Umkrystallisieren aus dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd wird das Peroxyd mit dem entsprechenden Sauerstoffgehalt erhalten. Offenbar liegt in diesen Körpern eine mehr oder minder vollständige Krystallverbindung von Wasserstoffsuperoxyd an Stelle eines Wassermoleküls mit dem Peroxyd vor. Die Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  würde 3 aktive Sauerstoffatome enthalten, entsprechend 146·2%  $\text{BaSO}_4$ , auch stimmt die Verbrennungsanalyse annähernd auf ein solches, Krystallwasserstoffsuperoxyd und Krystallwasser enthaltendes Brucinperoxyd.

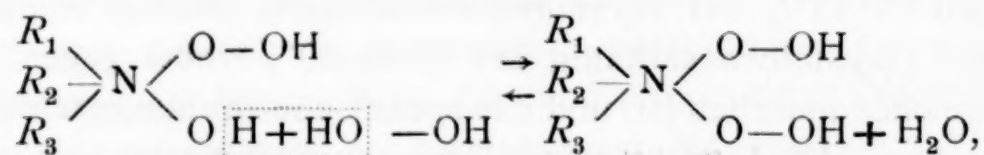
Man könnte das Entstehen eines solchen, 3 aktive Sauerstoffatome enthaltenden Körpers auch in der Weise erklären,

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, p. 1.



daß das Aminperoxyd  $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O}-\text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  durch Wasserstoffsperoxyd weiter oxydiert wird nach



wonach die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  zu schreiben wäre. Ein solcher Körper kann aller Voraussicht nach in Lösung nur bei großem Gegendruck von Wasserstoffsperoxyd beständig sein, so daß schon dreiprozentige Wasserstoffsperoxydkonzentration den Zerfall nicht mehr zu hindern vermag.

### Strychninperoxyd.

Die Bildung des Strychninperoxyds erfolgt viel schwieriger, da dieses ein bedeutend stärkeres Bestreben zur Dissoziation in Wasserstoffsperoxyd und Strychninoxid besitzt als das Brucinperoxyd. Die Konzentration des Wasserstoffsperoxyds muß mindestens 14% erreichen, wenn das Peroxyd frei von Aminoxyd auskrystallisieren soll. Direkt aus dem Strychnin läßt sich das Peroxyd nur schwierig gewinnen, da Strychnin weniger widerstandsfähig gegen Wasserstoffsperoxyd ist als Brucin und sich schon beim Auflösen von Strychnin in Wasserstoffsperoxyd Gelbfärbung einstellt. Diese, die Färbung verursachenden Verunreinigungen müssen durch Krystallisieren entfernt werden, da sie später die Erzielung der nötigen Konzentration des Wasserstoffsperoxyds verhindern. Zweckmäßig erwärmt man daher die nach dem Lösen von Strychnin in Wasserstoffsperoxyd erhaltenen und abgepreßten Krystalle, die ein Gemisch von Aminoxyd mit Aminperoxyd sind, neuerdings mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd (5 g + 250 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 3%), bis die Lösung auf mindestens 14% Wasserstoffsperoxyd konzentriert ist. Da beim Abkühlen rascheres Auskrystallisieren des schwer löslichen Strychninperoxyds eintritt, kann die Konzentration nicht im Vakuum erzielt werden.

Die erhaltenen Krystalle des Strychninperoxyds sind etwas gelblich gefärbt und in der Krystallform identisch mit denen



des Strychninoxys. Sie besitzen in lufttrockenem Zustand 4 Moleküle Krystallwasser, von denen 2 Moleküle im Vakuum abgegeben werden.

I. 1·2712 g verlieren im Vakuum 0·1181 g.

II. 1·2483 g verlieren im Vakuum 0·1169 g.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 2 H <sub>2</sub> O aus <u>C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O+2 H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden	
		I	II
H <sub>2</sub> O .....	8·21	9·31	9·36

Das vakuumtrockene Strychninperoxyd besitzt die Zusammensetzung C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O und enthält 2 Atome aktiven Sauerstoff.

I. 0·2249 g geben 0·5120 g CO<sub>2</sub> und 0·1273 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2189 g geben 0·4992 g CO<sub>2</sub> und 0·1252 g H<sub>2</sub>O.

I. 0·3623 g liefern 0·3950 g BaSO<sub>4</sub>.

II. 0·4187 g liefern 0·4615 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden	
		I	II
C .....	62·68	62·08	62·19
H .....	6·46	6·29	6·35
2 aktive O als BaSO <sub>4</sub> ..	115·92	109·02	110·22

Die in vakuumtrockenem Zustand verbliebenen beiden Moleküle Krystallwasser lassen sich auch durch Erhitzen auf 100 oder 110° nicht abspalten, man erzielt durch andauerndes Erhitzen auf 110° höchstens eine geringe Gewichtsabnahme, die aber einem Sauerstoffverlust entspricht.

Das Strychninperoxyd schmilzt in lufttrockenem und vakuumtrockenem Zustand bei langsamem Erhitzen bei 178° unter Aufschäumen und Zersetzung, bei sehr raschem Erhitzen höher, bei 183°. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als Strychninoxyd (Strychninperoxyd zu 1·2%, Strychninoxyd zu 1·8%), wobei fast vollständige Dissoziation eintritt. In Alkohol ist es ziemlich leicht, schwerer in Chloroform löslich, wobei diese Lösungsmittel keine Wasserstoffsperoxydabspaltung

bewirken. Die wässrige Lösung bläut augenblicklich Jodkalistärke und gibt mit Chromsäure-Äther Wasserstoffsuperoxydreaktion.

In wässriger Lösung erfolgt, wie früher erwähnt, fast vollständige Dissoziation zu Wasserstoffsuperoxyd und Strychninoxid. Dreiprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung vermag die Dissoziation nur auf die Hälfte zurückzudrängen, während die Dissoziation bei Brucinperoxyd vollständig gehindert wird.

I. Lösung 1 : 10 in warmem Wasser. Die abgeschiedenen Krystalle geben vakuumtrocken aus 0·2856 g 0·2109 g BaSO<sub>4</sub>.

II. Lösung 1 : 10 in warmem Wasserstoffsuperoxyd von 3%. Die Krystalle geben vakuumtrocken aus 0·3224 g 0·2927 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	II
Aktiver O als BaSO <sub>4</sub> .	115·92	66·57	73·84	90·78

Dem starken Dissoziationsbestreben entspricht die Notwendigkeit, die Wasserstoffsuperoxydkonzentration der auskrystallisierenden Lösung bedeutend höher zu halten als wie bei Brucinperoxyd. Damit steht auch in Zusammenhang, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Strychninperoxyd nur das Sulfat des Strychninoxids erhalten wird, ohne daß auch durch sehr große Wasserstoffsuperoxydkonzentration ähnlich wie bei Brucinperoxyd eine teilweise Verhinderung der Dissoziation und damit der Salzbildung möglich wäre.

Strychninperoxyd ist rechtsdrehend, während Strychnin und Strychninoxid ( $\alpha_{[D]} = -1·75^\circ$ ) die Ebene des polarisierten Lichtes nach links drehen. In zwei getrennt hergestellten Präparaten wurde unter Verwendung von 95prozentigem Alkohol als Lösungsmittel bestimmt:

I.  $c = 2·77$ ,  $l = 2·2$  dm,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha = +0·58^\circ$ .

II.  $c = 4·18$ ,  $l = 2·2$  dm,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha = +0·90^\circ$ .

Daraus berechnet sich eine spezifische Drehung:

$$\alpha_{[D]} = \text{I. } +9·5^\circ, \quad \text{II. } +9·7^\circ.$$

Eine Krystallanlagerung von inaktivem Wasserstoffsperoxyd an linksdrehendes Strychninoxyd könnte die Umkehrung der Polarisation nicht erklären.

Das Strychninoxyd ist, so wie Brucinoxyd zu Brucinperoxyd, das Zwischenglied bei der Bildung des Aminperoxyds. Davon wurde auch bei der Darstellung Gebrauch gemacht. Umgekehrt kann das Brucinperoxyd in wässriger Lösung durch Erwärmen mit Platinmohr in das Strychninoxyd übergeführt werden.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd werden beide aktive Sauerstoffatome abgespalten, die erhaltene Base ist nach der Verbrennungsanalyse und den festgestellten physikalischen Konstanten unverändertes Strychnin. Es mag erwähnt werden, daß auch die Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan an Strychnin im Gegensatz zu Brucin zu keiner Umwandlung in eine isomere Base führte.





## Zur Kenntnis der Korksubstanz

(III. Mitteilung)

von

**M. v. Schmidt.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der k. k. Hochschule für  
Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

### Wesen und Synthese der Korksubstanz.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> habe ich auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, daß Korkmehl an Chloroform, Benzol und ähnliche indifferente Lösungsmittel, neben geringen Mengen eines »Cerin« genannten aromatischen Alkohols, zirka 10% Glyceride abgibt, während alkoholisches Kali hierauf noch weitere 30% Fettsäuren, aber kein Glycerin zu extrahieren vermag.

Daraus muß gefolgert werden, daß die Hauptmenge der Korkfettsäuren in den Suberinlamellen der Zellwand nicht als Glycerinester, sondern in irgendeiner anderen, und zwar unlöslichen Form auftritt.

Der Gedanke liegt nahe, sie an Cerin gebunden zu denken. Aber abgesehen davon, daß die Cerinkrystalle stets isoliert im Zellinnern angetroffen werden, müßten derartige wachsähnliche Verbindungen doch irgendwie zu lösen sein. Das Cerin selbst und ebenso die hier vorhandenen Fettsäuren lösen sich ziemlich leicht; unlösliche Wachsarten sind bis jetzt überhaupt nicht aufgefunden worden. Wären aber solche dennoch vorhanden, so müßte das bei der Verseifung entstehende Cerin in die

---

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Wiener Akademie, Bd. CXII, Abt. II b, Dezember 1903.

alkoholische Lösung übergehen. Dies ist aber erfahrungsgemäß nicht der Fall. Unter der Voraussetzung, daß der Kork vor der Behandlung mit alkoholischem Kali durch Chloroform oder Benzol vollständig erschöpft wird, geben die erhaltenen Seifen an Äthter und ähnliche Solventien weder Cerin, noch irgendeinen anderen alkoholähnlichen Stoff ab.

Es bleibt sonach nur die Annahme übrig, daß die Fettsäuren des Korkes in Gestalt von Anhydriden oder Polymerisationsprodukten vorhanden sind, die ganz wohl unlöslich, aber verseifbar sein können.

Um die Möglichkeit einer derartigen Anhydridbildung experimentell nachzuweisen, versuchte ich das Verhalten der einzigen bis jetzt genauer studierten Fettsäure des Korkes, der Phellonsäure, gegen höhere Temperaturen festzustellen. Das Erhitzen wurde im Kohlensäurestrom vorgenommen und der Versuch derart angeordnet, daß sowohl das abgespaltene Wasser, als auch das Reaktionsprodukt, gewogen werden konnte.

Zur Aufnahme der in ein Schiffchen eingewogenen Säure diente ein beiderseits offenes Rohr aus Kaliglas, welches in ein doppelwandiges Kupferrohr eingesetzt wurde, in dessen Mantelraum Xyloldampf zirkulierte. Ein seitliches Ansatzrohr dieses letzteren war zur Aufnahme des Thermometers bestimmt. Die vom Beginn des Versuches an durch den Apparat geleitete Kohlensäure war über Chlorcalcium getrocknet und führte die Wasserdämpfe in ein gewogenes Chlorcalciumrohr, an welches vorsichtshalber ein zweites angeschlossen wurde. Die Temperatur des Xyloldampfes schwankte zwischen 139 und 142°. Da ich über die Zeitdauer der möglichen Anhydridbildung völlig im unklaren war, wurde die Operation von 6 zu 6 Stunden unterbrochen, um den Gewichtsverlust der Probe zu ermitteln.

Abgewogen wurden 0·3338 g Phellonsäure, welche samt dem Schiffchen 4·3617 g repräsentierten. Dieses Gewicht sank

nach 6 Stunden auf 4·3576 g

» 12	»	» 4·3555 »
» 18	»	» 4·3547 »
» 24	»	» 4·3541 »
» 30	»	» 4·3536 »

nach 36 Stunden auf 4·3533 g

» 42	»	» 4·3530 »
» 48	»	» 4·3520 »
» 54	»	» 4·3515 »

und blieb dann konstant.

Der Gesamtgewichtsverlust betrug sonach  $0\cdot0102\text{ g} = 3\cdot05\%$ . Daß er auf Wasserabspaltung zurückzuführen war, ergab sich aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, die damit fast vollkommen übereinstimmte. Für den Austritt von einem Molekül Wasser berechnet sich ein Gewichtsverlust von  $2\cdot54\%$ . Die Differenz zwischen dieser Zahl und der gefundenen erscheint auf den ersten Blick bedeutend. Da sie aber, absolut genommen, nur  $2\text{ mg}$  ausmacht, so wird sie durch Versuchsfehler leicht erklärt. Zum Überflusse wurde das Anhydrid der Elementaranalyse unterworfen, welche folgende Werte ergab.

$0\cdot3018\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot8450\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot2867\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{O}_5$
C .....	76·35	76·52
H .....	11·86	11·88
O .....	11·79	11·60
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Das so erzeugte Anhydrid war im Aussehen nicht merklich verschieden von der Säure. Es bildete eine harte, spröde, deutlich krystallinische Masse, die bei  $102^\circ$  schmolz. In Alkohol und Petroleumäther ist es so gut wie unlöslich, wird aber von kochendem Chloroform, Benzol, Eisessig und Pyridin ziemlich leicht gelöst, so daß es ohne Schwierigkeit daraus umkrystallisiert werden kann. Durch wässrige Lauge ist es nur schwierig, durch alkoholische in der Siedehitze leicht verseifbar.

Die Leichtigkeit, mit welcher Phellonsäure Wasser abzuspalten vermag, veranlaßte mich zu versuchen, ob dies unter günstigeren Bedingungen nicht auch bei niedrigerer Temperatur



zu erzielen wäre. 1 g derselben wurde mit 10 cm<sup>3</sup> rauchender Salzsäure in ein Glasrohr eingeschlossen und dieses 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der von der Säure getrennte Krystallkuchen mit Wasser mehrmals umgeschmolzen und aus Benzol umkrystallisiert. Es gelang leicht, die so erhaltenen Krystalle durch ihren Schmelzpunkt (102°) und ihre Löslichkeitsverhältnisse mit dem auf trockenem Wege erzeugten Anhydrid zu identifizieren.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, durch Einwirkung höherer Temperaturen Anhydride von anderer Zusammensetzung zu erhalten, so wurde bei einem dritten Versuche Phellonsäure auf 180° erhitzt. Es zeigte sich aber, daß unter diesen Umständen auch bei Abschluß von Luft bereits eine tiefer greifende Veränderung eintritt. Die Masse färbt sich braun und hat ihre krystallinische Beschaffenheit, ihre Schmelzbarkeit und ihre Löslichkeit in allen indifferenten Solventien eingebüßt. Das Wesen dieser Veränderung zu ergründen, reichte mein bescheidener Vorrat an Substanz nicht hin. Sie ist, als unter abnormen Bedingungen entstanden, auch irrelevant für die Konklusionen, die sich an die bei niedrigerer Temperatur erfolgende glatte Wasserabspaltung knüpfen lassen.

Die große Neigung der Phellonsäure, Anhydride zu bilden, spricht sehr zugunsten der Vermutung, daß sie im Kork hauptsächlich in dieser Form enthalten ist. Denn ein Prozeß, der bei 140° in 54 Stunden quantitativ verläuft, kann bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von Jahren mindestens partiell sich abspielen. In Widerspruch damit steht allerdings die Tatsache, daß das an und für sich in Chloroform und Benzol leicht lösliche Anhydrid als solches überhaupt nicht, sondern erst nach erfolgter Verseifung in Gestalt des Kalisalzes der Säure aus dem Kork extrahiert werden kann. Dieser Widerspruch ließe sich durch die Annahme erklären, daß die neben Phellonsäure vorhandenen Korkfettsäuren eine ähnliche Umwandlung erlitten haben und dabei in Formen übergangen, die zwar verseifbar sind, aber allen indifferenten Lösungsmitteln widerstehen. So wäre es verständlich, daß das darin eingebettete Anhydrid der Phellonsäure der Einwirkung dieser Agenzien entzogen wird, wie denn z. B. auch eingetrocknetes



Leinöl an Benzol nichts abgibt, trotzdem Stearinsäure, Palmitinsäure und andere lösliche Fettsäuren darin enthalten sind.

Ist diese Erklärung zutreffend, so muß das Gemisch der rohen Fettsäuren des Korkes beim Erhitzen gleichfalls ein unlösliches Produkt liefern.

Um dies festzustellen, wurden einige Gramm desselben, wie oben beschrieben, in Kohlensäureströme 6 Stunden lang auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Auch hierbei wurde ersichtlich Wasser abgespalten, auf dessen Wägung aus naheliegenden Gründen verzichtet werden mußte. Das so entstandene Produkt erwies sich als eine braun gefärbte, elastische, durchsichtige Masse ohne Spur von krystallinischem Gefüge, aus welcher tatsächlich durch kein wie immer geartetes indifferentes Lösungsmittel irgend etwas ausgezogen werden konnte. Diese veränderten Fettsäuren erweichen in der Hitze nicht mehr, sind impermeabel für Gase und repräsentieren die eigentliche Korksubstanz. Ein mit dem rohen Fettsäuregemisch imprägniertes Filtrierpapier verhält sich nach kurzem Erhitzen auf  $140^{\circ}$  wie eine dünne Schnitte Kork. Verschließt man damit das eine Ende eines U-Rohres und füllt Quecksilber ein, so daß in dem offenen Schenkel ein Überdruck von einigen Zentimetern herrscht, so wird auch nach Jahr und Tag die Niveaudifferenz nicht ausgeglichen. Noch mehr springt die Identität dieser Masse mit Kork in die Augen, wenn man in die geschmolzenen Fettsäuren ein gleiches Gewicht Holzmehl einrührt, aus dem Brei einen Stöpsel formt und diesen im Luftbade auf 140 bis  $150^{\circ}$  längere Zeit erhitzt. Es resultiert ein Gebilde, das in bezug auf Farbe, Elastizität und Verarbeitungsmöglichkeit täuschend an Kork erinnert und nur durch den Mangel der charakteristischen Struktur von diesem verschieden ist. Man kann es schneiden, feilen und bohren, es erweist sich als undurchdringlich für Wasser und Gase, hat fast dasselbe spezifische Gewicht wie Kork und wird von keinem Lösungsmittel, außer alkoholischem Kali, angegriffen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Korksäure und Oxalsäure, an der Luft entzündet, brennt es mit stark rußender Flamme unter Verbreitung des charakteristischen Geruches von echtem Kork. Man hat es hier tatsächlich mit einer Art Synthese, mit einer Regeneration der Korksubstanz

aus ihren Verseifungsprodukten zu tun. Einen stringenten Beweis dafür, daß diese Umwandlung der Fettsäuren auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen kann, vermochte ich allerdings nicht zu erbringen. Es gelang mir aber, sie bei 120° im Verlaufe von 24 Stunden vollständig, bei 100° in 48 Stunden zum großen Teile, bei 50° in 72 Stunden in nachweisbarer Menge herbeizuführen, so daß ihr Vollzug bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von Jahren mehr als wahrscheinlich erscheint. Erwägt man, daß die freien Fettsäuren trocknender Öle um vieles langsamer in feste Verbindungen übergehen als ihre Glyceride, so darf es nicht wundern, wenn meine gleichfalls mit Fettsäuren angestellten Versuche der Intervention von Wärme bedurften, um in absehbarer Zeit ein greifbares Ergebnis zu liefern.

Den Hauptanteil an der Umwandlung der Korkfettsäuren in die unlösliche Form nimmt die in größter Menge vorhandene, schon von Gilson erwähnte flüssige Suberinsäure, die ich zwar noch nicht analysenrein, aber dank ihrer Unlöslichkeit in Petroleumäther frei von festen Fettsäuren isolieren konnte. Sie scheint ungesättigt zu sein und verwandelt sich beim Erhitzen in eine vollkommen unlösliche, elastische, eingetrocknetem Leinöl nicht unähnliche Masse. Da die Umwandlung dieser Säure ohne Wasserabspaltung erfolgt und — als bei Luftabschluß eingetreten — auch nicht auf Oxydation zurückgeführt werden kann, so liegt hier ohne Zweifel Polymerisation vor. Tatsächlich ergab die Elementaranalyse der in den festen Zustand übergeführten Säure dieselben Zahlen wie die unmittelbar aus Kork gewonnene flüssige. Ich unterlasse es vorläufig, die erhaltenen Werte anzuführen, weil sie im Hinblick auf die noch nicht völlig sichergestellte Reinheit der Substanzen nur relative Geltung haben. Gewiß ist nur, daß diese Säure, ähnlich der Eläomargarinsäure des Holzöles bei dem Übergang in die feste Modifikation ihre prozentische Zusammensetzung nicht ändert.

Nach dem Gesagten ist das Vorhandensein von Fettsäuren im Korke, die durch keinerlei Lösungsmittel daraus extrahiert werden können, nicht mehr rätselhaft. Da neben diesen auch leicht ausziehbare Glyceride in geringer Menge zugegen sind, so drängt sich die Vermutung auf, daß ursprünglich die Gesamt-

menge der Fettsäuren an Glycerin gebunden war. Unter dem Einflusse von Luft, Licht und vielleicht auch durch Enzymwirkung, mußte dann eine partielle Spaltung der Glycerinester eingetreten sein, ähnlich jener, wie wir sie bei trocknenden Ölen beobachten. Das Glycerin wurde zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, die Fettsäuren teils polymerisiert, teils in Anhydride verwandelt und dadurch in den unlöslichen Zustand übergeführt. Was also durch Lösungsmittel dem Kork entzogen werden kann, ist neben Cerin jener Rest von ungespaltenen Glyceriden; was durch alkoholisches Kali verseift wird, ein Gemisch von Säureanhydriden und Polymerisationsprodukten, welche Mutmaßung mit der von mir konstatierten Abwesenheit des Glycerins in dieser Lösung im Einklang steht.

Die hier erläuterte Bildung der Korksubstanz hat mit Rücksicht auf die mitgeteilten Tatsachen große Wahrscheinlichkeit für sich. Als einwandfrei bewiesen kann sie aber erst dann betrachtet werden, wenn es gelingt, den Nachweis dafür zu erbringen,

1. daß die durch Lösungsmittel extrahierbaren Glycerinester des Korkes dieselben Fettsäuren enthalten wie die durch alkoholisches Kali daraus gewonnenen Seifen;

2. daß auch diese Glyceride unter geeigneten Umständen in unlösliche Modifikationen übergeführt werden können;

3. daß durch Verseifung der künstlich erzeugten unlöslichen Produkte sich gleichfalls lösliche Fettsäuren regenerieren lassen.

Die erste dieser Fragen ist bereits von Kügler und übereinstimmend mit ihm von mir, in bejahendem Sinne beantwortet worden. Ich fand Phellonsäure neben anderen, noch nicht näher untersuchten, sowohl in dieser als in jener Fraktion; nur Suberinsäure war im Chloroformextrakt des Korkes nicht nachzuweisen.

Die Aufklärung des zweiten strittigen Punktes begegnet wegen der Unmöglichkeit, die im Kork präformierten Glycerinester von dem gleichzeitig extrahierten Cerin zu trennen, großen Schwierigkeiten. Wird der eingedunstete Chloroformextrakt des Korkes längere Zeit auf 180° erhitzt, so verliert er seine Löslichkeit nur partiell. Cerin läßt sich mit Leichtigkeit daraus ausziehen und was zurückbleibt, erscheint nicht als zusammen-



hängende elastische Masse, sondern tritt in bräunlichen Flocken auf, die auch nicht zusammengeschmolzen werden können. Der Versuch erschien also, in dieser Form ausgeführt, nicht konkludent; wohl aber gelang er mit den künstlich hergestellten Glyceriden der Korkfettsäuren.

Das Gemisch roher Fettsäuren, welches durch Verseifung des mit Chloroform erschöpften Korkes erhalten war, wurde mit überschüssigem Glycerin unter Durchleiten von Kohlensäure auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Unter diesen Umständen tritt leicht Veresterung ein. Schon nach Verlauf einer Viertelstunde konnte eine herausgezogene Probe durch Natriumcarbonat nicht mehr verseift werden, ein Beweis, daß die Umwandlung in Glyceride vollendet war. Sonach wurde das Reaktionsprodukt vom Glycerin getrennt, mit Wasser wiederholt umgeschmolzen und getrocknet. Es verhielt sich beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$  genau wie die Säuren selbst: die Masse erweichte in der Wärme nicht mehr, hatte die krystallinische Beschaffenheit eingebüßt und erwies sich als vollkommen unlöslich in Chloroform, Benzol, Eisessig u. dgl.

Es blieb sonach nur noch die Frage zu erledigen, ob durch Behandlung dieser künstlich dargestellten Korksubstanz mit alkoholischem Kali die ursprünglichen Fettsäuren zurückgebildet werden können. Daß hierbei leicht Verseifung eintrat und auf Zusatz von Salzsäure neuerdings Fettsäuren ausgeschieden wurden, war leicht zu beobachten. Ob diese aber identisch mit der Muttersubstanz waren, konnte in kurzem Wege nicht anders als durch das Ansehen und den beiläufigen Schmelzpunkt beurteilt und bejaht werden. Eine Trennung der zurückgebildeten Fettsäuren war nur mit enormem Aufwand an Zeit und Versuchsmaterial zu erreichen; ich hielt es daher für einfacher, den Versuch, von reinen Substanzen ausgehend, zu wiederholen. Sonach verseifte ich Phellonsäureanhydrid, zersetzte die alkoholische Seifenlösung mit Salzsäure und verdünnte stark mit Wasser. Die ausfallenden Flocken wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigte Säure zeigte den Schmelzpunkt  $96^{\circ}$ , verhielt sich Lösungsmitteln gegenüber wie Phellonsäure und bildete, wie diese, die charakteristischen wasserunlöslichen Alkalisalze.



In ähnlicher Weise konnte auch aus der durch Erhitzen polymerisierten Suberinsäure die Muttersubstanz regeneriert werden, womit die Beweiskette geschlossen war.

Die Möglichkeit, daß die von mir künstlich dargestellte Korksubstanz nicht absolut identisch mit der natürlich vorkommenden ist, muß zugestanden werden, da jene unter dem Einfluß von Wärme in kurzer Zeit, diese aber bei gewöhnlicher Temperatur allmählich entstanden war.

Wie aber bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknetes Leinöl, trotz seines anderen Aussehens und seiner etwas abweichenden Zusammensetzung, im großen und ganzen doch denselben Stoff darstellt, wie das durch Erhitzen im Luftstrom erzeugte Produkt, so stimmt auch die regenerierte Korksubstanz rücksichtlich ihrer typischen Bestandteile und aller wesentlichen Eigenschaften mit der in der Natur vorkommenden vollkommen überein.

Damit ist ist die Frage nach der Form, in der die Fettsäuren im Kork auftreten, endgültig gelöst und der Hauptzweck meiner dornenvollen Arbeit erreicht. Die nähere Untersuchung der neben Phellonsäure vorhandenen Säuren — es sind ihrer, wie ich heute schon behaupten kann, mindestens noch drei — wird voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Doch tritt dieser Teil der Untersuchung vollständig in den Hintergrund gegenüber dem bereits Erreichten: das fast unlösbar scheinende Problem vom Wesen der Korksubstanz, trotz der Unmöglichkeit, sie in nativem Zustande zu isolieren, auf Umwegen ergründet und diese selbst aus ihren Bruchstücken aufgebaut zu haben.

### **Zusammenfassung.**

Vom Standpunkte des Chemikers betrachtet, ist Korksubstanz ein unlösliches Gemenge von Anhydriden und Polymerisationsprodukten fester und flüssiger Fettsäuren mit Resten von Glycerinestern derselben Säuren. Der junge Kork enthält höchstwahrscheinlich nur Glyceride, die gleich den trocknenden Ölen unter Spaltung und Glycerinverlust allmählich in die erstgenannten Verbindungen übergehen.

---

Ich kann meine Arbeit nicht beschließen, ohne eines Forschers zu gedenken, dessen grundlegende Versuche sie angeregt und ermöglicht haben. Es war — seltsam genug — ein Botaniker, F. v. Höhnel, der dem Chemiker den Weg wies, die Natur der Korksubstanz mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums zu studieren, die er an der Hand mikrochemischer Reaktionen schon vor 30 Jahren richtig erkannt hatte.

---

## Über Karnin und Inosinsäure

(IV. Mitteilung)

von

**F. Haiser und F. Wenzel.**

Aus dem Privatlaboratorium in Scheibbs und dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1910.)

In unserer III. Mitteilung gelangten wir zu dem Schlusse, daß die Pentose aus Inosin und Inosinsäure die *d*-Lyxose sei, wobei für uns die folgenden Tatsachen maßgebend waren.

Neuberg und Brahn<sup>1</sup> hatten die Drehung des Osazons der Pentose ermittelt und dieselbe gleich der des *l*-Xylosazons gefunden. Sie folgerten daraus, daß *l*-Xylose vorliege, welche rechtsdrehend ist. Nun haben wir aber konstatiert, daß die Inosinpentose linksdrehend ist und mußten daher den Schluß ziehen, daß dieselbe die *d*-Lyxose sei, da nur diese das gleiche Osazon gibt wie die *l*-Xylose. Als wir dann weiterhin das Benzylphenylhydrazon der Inosinpentose darstellten und dieses den gleichen Schmelzpunkt zeigte, der in der Literatur für das Lyxosebenzylphenylhydrazon angegeben ist, glaubten wir um so mehr die Inosinpentose als *d*-Lyxose ansprechen zu dürfen. Allerdings hatten wir für den freien Zucker eine stärkere Linksdrehung gefunden, als die diesbezüglichen Werte in der Literatur für die *d*-Lyxose aufwiesen. Wir gingen deshalb zunächst daran, *d*-Lyxose herzustellen, um ihr Benzylphenylhydrazon mit demjenigen der Inosinpentose vergleichen zu können.

Zur Darstellung der Lyxose verwendeten wir das Verfahren, nach welchem M. Guerbet<sup>2</sup> von der Glukonsäure zur

<sup>1</sup> Biochemische Zeitschrift, V, 438.

<sup>2</sup> Compt. rend., 146, p. 132.

Arabinose gelangte: die Oxydation mit Quecksilberoxyd. Obgleich diese Reaktion auf Galaktonsäure angewendet in wesentlich anderer Gestalt verläuft und den Zucker kaum in dreiprozentiger Ausbeute gewinnen läßt, so haben wir diese Methode dennoch dem Verfahren von Ruff und Ollendorf,<sup>1</sup> welche die Galaktonsäure mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten, vorgezogen, weil sie weit einfacher ist und gleichmäßiger verläuft und dann hauptsächlich deshalb, weil das Produkt viel reiner ist. Übrigens dürfte das Verfahren sehr verbesserungsfähig sein, um eine größere Ausbeute zu erzielen; wir haben uns aber gegenwärtig damit nicht weiter befaßt.

### Darstellung der Lyxose.

Wir begannen mit der Oxydation von Galaktose mittels Brom, weil die käufliche Galaktonsäure, wie sich zeigte, nicht verwendbar war. Eine größere Quantität eines Kahlbaum'schen Präparates wurde nun mit Brom nach der Methode von Kiliani oxydiert, als Cadmiumsalz durch Krystallisation gereinigt und in das Calciumsalz übergeführt. 100 g davon wurden in der fünffachen Menge heißen Wassers gelöst und die berechnete Menge Oxalsäure hinzugefügt. Da der Krystallwassergehalt des Calciumsalzes wegen dessen Neigung zur Verwitterung ein sehr schwankender ist, kommt es nicht selten vor, daß man Oxalsäure im Überschuß zugesetzt hat. Es läßt sich aber der Moment, da aller Kalk ausgefällt ist, mit ziemlicher Schärfe durch den Umstand erkennen, daß der Niederschlag, der anfänglich die Wände des Gefäßes milchig benetzte, eine krystallinische Gestalt annimmt und sich rasch absetzt. Nach der Filtration wird mit gefällttem Quecksilberoxyd im Überschuß versetzt, einige Zeit bei gelinder Wärme geschüttelt, abermals filtriert und die wasserhelle Flüssigkeit fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon nach einigen Minuten beginnt sich der Kolbeninhalt zu verfärben und es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach 4 bis 5 Stunden durch ausgeschiedene Quecksilbertröpfchen eine schmutzige Farbe angenommen hat. Es wird nunmehr heiß filtriert, wenn nötig mit Schwefelwasser-

---

<sup>1</sup> Ber., 32, 3672; 33, 1798.



stoff ausgefällt, doch erscheint in den meisten Fällen die Flüssigkeit schon frei von Quecksilber. Kocht man nun nach der Vorschrift von Guerbet mit kohlensaurem Calcium, um die unveränderte Säure abscheiden zu können, so zerstört man dadurch das Hauptprodukt dieser Reaktion, das Lakton der Galaktonsäure, denn letzteres geht beim Kochen damit wieder in das Calciumsalz der Säure über. Will man das Lakton gewinnen, so versetzt man die kalte Flüssigkeit mit Phenolphthalein und Kalkmilch so lange, bis die anfänglich momentan verschwindende Rotfärbung beginnt, einige Augenblicke anzuhalten. Dies ist der Moment, wo die unveränderte freie Säure abgesättigt ist. Man dampft nun im Vakuum zur Trocknis, extrahiert heiß mit Alkohol und dunstet auf ein kleines Volum ein, wobei das Lakton in großen Platten vom Schmelzpunkt 132 bis 135° auskrystallisiert. Wir haben uns mit diesem Körper nicht näher befaßt und haben auch vorläufig nicht versucht, den Widerspruch mit den diesbezüglichen Angaben der Literatur aufzuklären, wo der Schmelzpunkt dieses Laktons mit 122° angegeben ist. Jedenfalls stimmte der Körper mit dem Lakton überein, das vergleichsweise durch Eindunsten einer Lösung von freier Galaktonsäure erhalten worden war. Die Mutterlauge vom Lakton wurde nun mit Äther und Petroläther fraktioniert gefällt und der Zucker in das Benzylphenylhydrazon verwandelt. Letzteres zeigte nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther den konstanten Schmelzpunkt von 126 bis 127°, der dem in der Literatur angegebenen entspricht.

Wir haben in unserer III. Mitteilung den Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons der Inosinpentose mit 126° angegeben. Levene und Jacobs<sup>1</sup> haben inzwischen bemerkt, daß der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther steigt. Wir wendeten behufs Reinigung das gleiche Mittel an und konnten tatsächlich an einem inzwischen neu hergestellten Präparate konstatieren, daß er auf 129° steigt. Die außerordentliche Umständlichkeit in der Herstellung dieses Körpers, die es mit sich bringt, daß man stets nur die denkbar

---

<sup>1</sup> Ber., 42, 335.

geringsten Mengen davon zur Verfügung hat, läßt es begreiflich erscheinen, daß sich derartige Fehler einschleichen konnten. War nun schon an den beiden Schmelzpunkten der Benzylphenylhydrazone der Inosinpentose und Lyxose selbst eine kleine Differenz bemerkbar, so zeigte ein Mischschmelzpunkt beider Körper eine Erniedrigung von mehr als  $40^{\circ}$ , wonach an eine Identität der beiden Körper nicht mehr zu denken war. Auch das Äußere der beiden Hydrazone und deren Löslichkeitsverhältnisse in Essigäther zeigten untereinander Verschiedenheiten und so mußte denn der Ausgangspunkt unserer Schlußfolge, die Bestimmung des Osazons als Xylosazon durch Neuberg und Brahn unrichtig sein. Wir glaubten an der Zuverlässigkeit dieser Bestimmung um so weniger zweifeln zu dürfen, als ja die Methode von dem ersteren der genannten Forscher angegeben ist.<sup>1</sup> Wir waren daher genötigt, das Phenyl-osazon der Inosinpentose nochmals, und zwar in verhältnismäßig großer Menge herzustellen, um dessen Drehung zu konstatieren. Hierbei machten wir die Wahrnehmung, daß auch im Pyridin-Alkoholgemisch Multirotation auftreten kann und daß die Lösung annähernd die Drehung des *l*-Arabinosazon zeigte.

0.4000 g Phenylsazon (im Vakuum der Ölpumpe über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Pyridin-Alkoholgemisch gelöst und im 220 mm-Rohr bei  $20^{\circ}$  konstanter Temperatur polarisiert. Die Lösung zeigte anfänglich eine Drehung von  $-2^{\circ} 26'$ , die jedoch nach 18 Stunden auf  $1^{\circ} 51'$  gesunken war.

Da der Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons das Vorhandensein von Arabinose ausschloß, konnte jetzt nur mehr an Ribose gedacht werden. Dafür aber einen direkten Beweis zu erbringen, war für uns zunächst schwierig, da die Ribose nicht charakterisiert war. Da erschien eine Arbeit von W. Alberda van Eckenstein und J. J. Blanksma<sup>2</sup> über die *l*-Ribose, in welcher zur Charakterisierung derselben das *p*-Bromphenylhydrazon beschrieben war. Da das gleiche Derivat der *d*-Ribose

<sup>1</sup> Ber., 32, 3384.

<sup>2</sup> chem. Weekblad, 6, 373, 29. Mai 1909, Amsterdam.

den gleichen Schmelzpunkt haben muß, haben wir sogleich nach dem Erscheinen obgenannter Arbeit das Bromphenylhydrazon der Inosinpentose dargestellt. Es wurden zu dem Zwecke 0.5 g Inosinzucker mit der berechneten Menge gereinigten Bromphenylhydrazins und Natriumazetat versetzt und das Gemisch in 50prozentiger alkoholischer Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde sodann mit Wasser im Überschuß versetzt. Der erst nach einigen Stunden ausfallende Niederschlag wird nach dem Stehen über Nacht abgesaugt. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Essigäther zeigte das schneeweiße Hydrazon, das in seinem Aussehen lebhaft an Baumwolle erinnert, den konstanten Schmelzpunkt von 166°. Da das *p*-Bromphenylhydrazon der *l*-Ribose, welches W. Alberda van Eckenstein und J. J. Blanksma dargestellt hatten, den Schmelzpunkt von 165° zeigte, so kann man nun mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Inosinpentose eine *d*-Ribose ist, zu welchem Resultate auch Levene mit seinen Schülern gekommen ist.

---





## Eine Bildungsweise von Dimethylpyron

von

Zd. H. Skraup und J. Priglinger.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

Der eine von uns hat versucht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Casein bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure eine Aufspaltung und gleichzeitig Acetylierung zu erzielen, wobei möglicherweise die Isolierung der acetylierten Abbauprodukte leichter sein konnte als die der nicht acetylierten.

Es gelang relativ leicht, eine gut krystallisierte Substanz zu erhalten, die sich aber als frei von Stickstoff und von Schwefelsäure erwies und von der festzustellen war, daß sie auch aus dem Anhydrid und der Schwefelsäure bei Ausschluß von Casein entsteht, die aber andererseits im käuflichen Anhydrid nicht als Verunreinigung vorhanden ist, die also tatsächlich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht. Wir haben bei gemeinschaftlicher Untersuchung festgestellt, daß die fragliche Verbindung, von welcher aus dem Anhydrid etwa 4% rohe und 2% ganz reine Substanz erhältlich ist, das längstbekannte 2,6-Dimethylpyron ist.

Die Substanz ist im käuflichen Essigsäureanhydrid nicht nachweisbar. Sie entsteht in derselben Menge, wenn jenes sorgfältig durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt wird, aus jeder einzelnen Fraktion und wird auch aus dem käuflichen homologenfreien Anhydrid erhalten. Sie entsteht in nachweisbaren Mengen, wenn Acetylchlorid, ganz wasser-

freie Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt werden. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Anhydrid mit Phosphorpentoxyd, die Ausbeute ist aber schlechter. Dagegen liefert wasserfreie Essigsäure, mit Schwefelsäure erhitzt, das Pyronderivat nicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen homologe Verbindungen aus homologen Fettsäuren, beziehlich deren Anhydriden. So erhielten wir dem Dimethylpyron ähnliche Krystalle durch Erhitzen von Isovaleriansäureanhydrid mit Schwefelsäure, aber in höchst geringen Mengen und in noch schlechterer Ausbeute, als ein Gemenge von Isovaleriansäure, ihrem Chlorid und Schwefelsäure erhitzt wurde.

Äthylacetat wurde unter ganz ähnlichen Verhältnissen nur zum geringen Teile von Schwefelsäure verändert und gab auch nicht die Spur einer dem Dimethylpyron ähnlichen Substanz.

Bemerkenswert ist, daß, wenn von dem erhitzten Gemisch von Anhydrid und Schwefelsäure nach Beendigung der Reaktion im Vakuum abdestilliert wird, kein Anhydrid, sondern reine Essigsäure übergeht, während aus dem Gemisch von Anhydrid und Pentoxyd viel unverändertes Anhydrid abdestilliert und keine Essigsäure.

Unser Dimethylpyron gab, mit Ammoniak erhitzt, eine stickstoffhaltige, basische Substanz, welche in allen Stücken mit dem Lutidon übereinstimmte, das Feist<sup>1</sup> aus dem Dimethylpyron nicht darzustellen vermochte, sondern erst dadurch, daß er dieses in Diacetylaceton überführte und dieses dann mit Ammoniak in Reaktion brachte.

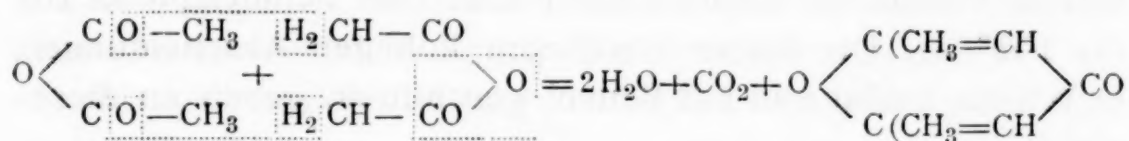
Da, wie wir fanden, das käufliche Dimethylpyron ebenso leicht in Lutidon übergeführt werden kann als unser aus dem Essigsäureanhydrid erhaltenes Präparat, dürften die Feist'schen Angaben auf einem Versehen beruhen.

Nachdem Acetylierungen mit Hilfe von Anhydrid und Schwefelsäure häufig ausgeführt werden und da als Nebenprodukt Dimethylpyron entstehen kann, dürfte unsere Mitteilung manche Fachgenossen von ergebnislosen Nachforschungen abhalten.

---

<sup>1</sup> Annalen, 257, 273 (1890).

Die Entstehung des Dimethylpyrons läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Es ist aber fraglich, ob dieses Schema den Reaktionsverlauf wirklich ausdrückt. Aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen intermediäre Produkte, und da diese vielerlei Art sein können und wir für keine Art bestimmtere Anhaltspunkte gewonnen haben, unterlassen wir weitere theoretische Betrachtungen.

### Experimenteller Teil.

Die Versuche, bei welchen Casein, mit Anhydrid und Schwefelsäure erhitzt, Dimethylpyron geliefert haben, wurden im wesentlichen gerade so ausgeführt wie die mit Weglassung des Caseins. Wir gehen auf sie deshalb weiter nicht ein.

Das Dimethylpyron wird erhalten, wenn 95 g Anhydrid mit 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure gemischt und, nachdem die Reaktion schwächer geworden ist, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht werden. Es tritt starke Bräunung und Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Hierauf wird im Vakuum destilliert, solange etwas übergeht. Man erhält so etwa 60 g einer bei 119° siedenden Flüssigkeit, die auch alle anderen Eigenschaften der Essigsäure zeigt. Der Destillationsrückstand wird in einer gesättigten Ammonsulfatlösung aufgelöst, wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und nach dem Filtrieren von kohligen Abscheidungen zu wiederholten Malen mit Essigäther oder besser noch mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Auszüge hinterbleibt ein Sirup (etwa 4 g), der bald krystallisiert. Die Krystalle werden aus einem der genannten Lösungsmittel leicht ganz farblos erhalten, schmelzen bei 132 bis 133° und zeigen die Löslichkeitsverhältnisse des Dimethylpyrons. Am raschesten können sie durch Sublimation rein erhalten werden. Die Substanz sublimiert, wie Feist angibt, schon bei Wasserbadwärme, schmeckt bitter, entwickelt erhitzt kratzende Dämpfe und wird



aus der wässrigen Lösung durch konzentriertes Alkali gefällt. Die wässrige Lösung, mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung vermischt, scheidet ein Pikrat vom Schmelzpunkt 101 bis 102° ab. Die früher erwähnten kohligen Abscheidungen, in Wasser gelöst und mit Benzol geschüttelt, geben an dieses nichts ab.

Die Elementaranalysen haben wegen der Flüchtigkeit der Substanz anfänglich Schwierigkeiten bereitet.

- I. 0·2050 g Substanz gaben 0·5147 g CO<sub>2</sub> und 0·1195 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2142 g Substanz gaben 0·5312 g CO<sub>2</sub> und 0·1296 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·2126 g Substanz gaben 0·5285 g CO<sub>2</sub> und 0·1084 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0·2600 g Substanz gaben 0·6441 g CO<sub>2</sub> und 0·1308 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	I	II	III	IV	
C .....	68·47	67·63	67·80	67·56	67·74
H .....	6·52	6·78	5·70	5·64	6·44

Die Substanz erwies sich frei von Stickstoff und von Schwefel (nach Carius und durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd).

Dieselbe Substanz erhielten wir aus dem gewöhnlichen käuflichen Anhydrid, als wir 1 kg in neun Fraktionen à 100 g auffingen, welche zwischen 133 und 136°, 136 und 137·5°, 137·5 und 138°, 138°, 138 und 138·5°, 138·5 und 139°, 139°, 139 und 141° übergingen. Jede einzelne, der Reaktion mit Schwefelsäure unterzogen, gab ebenso viel Pyron (1·1 g) wie die andere.

Dieselbe Ausbeute erhielten wir bei Anwendung von homologenfreiem Anhydrid, bezogen von Kahlbaum.

Dagegen konnte das Pyron nicht erhalten werden, als Anhydrid mit Eiswasser zersetzt und, mit Ammonsulfat gesättigt, mit Essigäther ausgezogen wurde.

Das Dimethylpyron entsteht, wie schon erwähnt worden ist, beim Erhitzen von Anhydrid mit Phosphorpentoxyd. Als in 100 g Anhydrid 40 g Pentoxyd eingetragen wurden, trat sofort Erwärmung und Verkohlung ein. Nach einstündigem



Erhitzen war die Masse steinhart geworden. Nach dem Auskochen mit Wasser und Sättigen mit Ammonsulfat ging in das Benzol ein Öl über, das nach einigen Tagen krystallisierte. Die Krystalle, umsublimiert, zeigten den Schmelzpunkt  $132^{\circ}$ .

Beim Eintragen von 10 g Pentoxyd in 100 g Anhydrid war die Reaktion weniger lebhaft. Doch auch hier ballte sich das Pentoxyd in feste Klumpen. Ein großer Teil blieb flüssig und zeigte, vorerst im Vakuum überdestilliert, den Siedepunkt 133 bis  $139^{\circ}$  war also im wesentlichen unverändertes Anhydrid. Auch hier war Dimethylpyron nachweisbar, aber auch nur in sehr geringer Menge.

Gleichfalls recht gering ist die Ausbeute, wenn Acetylchlorid mit durch Ausfrieren gereinigtem Eisessig reagiert. 57 g Chlorid, 45 g Eisessig und  $20\text{ cm}^3$  Schwefelsäure, zum Kochen erhitzt (Ölbad), gaben 0.8 g Rohdimethylpyron. Abänderungen erhöhten die Ausbeute nicht. Noch schlechter waren die Ergebnisse bei Versuchen, Homologe des Dimethylpyrons aus anderen Anhydriden, beziehlich Chloriden darzustellen. 50 g Isovaleriansäure, mit 50 g ihres Chlorides und  $20\text{ cm}^3$  Schwefelsäure 4 Stunden am Ölbad erhitzt (schon beim Mischen tritt Erwärmung ein), gaben bei analoger Verarbeitung keine durch Benzol ausschüttelbare Substanz und, als die Reaktion mit dem Anhydrid der Valeriansäure versucht wurde, waren nur Spuren von Krystallen zu erhalten.

Wie schon erwähnt, läßt sich das Dimethylpyron glatt und leicht in das Lutidon überführen.

3 g wurden in wenig Wasser gelöst, dieses mit Ammoniakgas gesättigt und dann im verschlossenen Rohr 8 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Rohr öffnete sich fast ohne Druckäußerung und der farblose Rohrinhalt, am Wasserbad eingedampft, erstarrte zu einem Krystallbrei von mehr wie 3 g.

Die Substanz, aus Wasser umkrystallisiert, hatte die Zusammensetzung des Lutidons, den Schmelzpunkt  $225^{\circ}$  und bildet große farblose Krystalle.

- I. 0.1887 g Substanz gaben 0.4724 g  $\text{CO}_2$  und 0.1225 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0.2060 g Substanz gaben 0.5125 g  $\text{CO}_2$  und 0.1464 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0.1404 g Substanz gaben  $15.1\text{ cm}^3$  N bei  $22^{\circ}$  und 747 mm Druck.
- IV. 0.1660 g Substanz gaben  $17.6\text{ cm}^3$  N bei  $20^{\circ}$  und 737 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für Lasidon
	I	II	III	IV	
C .....	68·28	67·85	—	—	68·29
H .....	7·26	7·90	—	—	7·32
N .....	—	—	11·93	11·38	11·38

Das Chloroplatinat, welches große orangegelbe Krystalle bildet, zeigte den Schmelzpunkt  $214^{\circ}$  und gab die richtigen Werte.

- I. 0·1702 g Substanz gaben 0·1612 g  $\text{CO}_2$  und 0·0462 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·1790 g Substanz gaben 0·0534 g Pt.  
 III. 0·1949 g Substanz gaben 0·0571 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C .....	25·83	—	—	25·66
H .....	3·03	—	—	3·05
Pt .....	—	29·83	29·3	29·67

Da Feist angibt, daß er das Dimethylpyron nicht direkt in das Lutidon verwandeln konnte, sondern erst den durch Ringöffnung entstehenden Diacetylaceton, haben wir das käufliche Dimethylpyron, das in Schmelzpunkt, Zusammensetzung und allen anderen Eigenschaften mit unserem Präparat übereinstimmt, mit starkem Ammoniak erhitzt. Der Versuch verlief genau so wie der früher beschriebene.

Die erhaltene Substanz war auch hier stickstoffhaltig und in jeder Beziehung mit dem Lutidon identisch.

- I. 0·1758 g Substanz gaben 0·440 g  $\text{CO}_2$  und 0·1102 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·2075 g Substanz gaben 0·5211 g  $\text{CO}_2$  und 0·1367 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0·1525 g Substanz gaben  $14\cdot8\text{ cm}^3$  bei  $17^{\circ}$  und 754 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C .....	68·32	68·49	—	68·29
H .....	7·01	7·37	—	7·32
N .....	—	—	11·12	11·38

Auch das Platinsalz gab die richtigen Werte.

I. 0·1615 g Substanz gaben 0·1531 g CO<sub>2</sub>, 0·0461 g H<sub>2</sub>O und 0·0485 g Pt.

II. 0·0614 g Substanz gaben 0·0183 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	25·85	—	25·66
H .....	3·19	—	3·05
Pt .....	30·00	29·80	29·67

Wenn man unsere Beobachtungen und die von ihnen abweichende Angaben von Feist gegenüberhält, dürfte anzunehmen sein, daß das Dimethylpyron in das Lutidon etwas schwerer übergeht als das Diacetylaceton, der geschlossene Ring also mehr Widerstand leistet als die offene Kette.

Published weekly, except on Sundays, and on the last day of the month. The subscription price is \$5.00 per annum in advance. Single copies are sold at 15 cents. The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Entered as second-class matter, October 3, 1917, under post office number 384, at Chicago, Ill., under special permission of the post office at Chicago, Ill., for acceptance as special agent for delivery of newspapers. Postmaster: This publication is published weekly, except on Sundays, and on the last day of the month. The subscription price is \$5.00 per annum in advance. Single copies are sold at 15 cents. The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Acceptance for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917, authorized on July 1, 1918. Postage paid at Chicago, Ill., and at additional mailing offices. Postmaster: Please send address changes in advance. The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Copyright, 1918, by American Medical Association. All rights reserved. Printed by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill. The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill. The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill. The journal is published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.



## Über acylierte Aminoanthrachinone und Anthrachinonmerkaptane und ihr Verhalten zur pflanzlichen Faser

von

**Chr. Seer und R. Weitzenböck.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1910.)

Vor einigen Monaten erschien in der Chemikerzeitung<sup>1</sup> die erste kurze Mitteilung über ein Patent der Farbenfabriken Fr. Bayer & Co., Elberfeld, nach dem man Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe dadurch erhält, daß man Benzoylchlorid (beziehungsweise Benzoessäure bei Gegenwart eines Kondensationsmittels) auf Aminoanthrachinone in Nitrobenzol als Lösungsmittel einwirken läßt.

Abgesehen von ihrer technischen Bedeutung dürften diese Produkte auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus einiges Interesse beanspruchen. Die bis dahin bekannten Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe waren hochmolekulare, komplizierte Ringgebilde, die fast alle zwei oder mehr Anthrachinonkerne oder doch mindestens einen solchen in Verbindung mit anderen zyklischen Systemen enthielten. Es war deshalb von vornherein höchst auffallend, daß die einfachen in der Aminogruppe benzoylierten Aminoanthrachinone — denn als solche wurden die Farbstoffe in der erwähnten Patentschrift beschrieben — so hervorragende Farbstoffeigenschaften aufweisen sollten.

Gerade zu jener Zeit mit der Darstellung von Aminoanthrachinonen und Derivaten derselben beschäftigt, haben wir

---

<sup>1</sup> Chemikerzeitung, 1909, Nr. 108; Rep. S. 468.

einige der Bayer'schen Farbstoffe dargestellt und untersucht, um uns ein Bild von ihrer Konstitution zu machen.

Diese Versuche haben die Angaben des Bayer'schen Patentes durchaus bestätigt; die Analysen der Körper stimmen gut auf die angegebenen Formeln<sup>1</sup> und durch Kochen mit alkoholischem Kali werden die Benzoylkörper vollständig in ihre Bestandteile, in Aminoanthrachinon und Benzoesäure, gespalten. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß wir es wirklich mit echten in der Aminogruppe benzoylierten Aminoanthrachinonen zu tun haben und daß nur der Eintritt des Benzoylrestes ihnen den Farbstoffcharakter verleiht.

Wir haben nun selbst eine Reihe von bisher nicht verwendeten, zum Teil sehr hochmolekularen Säurechloriden zur Darstellung von acylierten Aminoanthrachinonen benutzt, gleichzeitig auch die Benzoate von Anthrachinonmerkaptanen auf ihr Verhalten gegen ungebeizte Baumwollfaser geprüft und wollen im folgenden unsere Ergebnisse mitteilen.

Zunächst ließen wir Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid auf Aminoanthrachinone einwirken und erhielten dabei bei glattem Reaktionsverlauf ausgesprochene Küpenfarbstoffe. Es zeigte sich, daß die Farbentöne gegenüber den analogen Benzoylkörpern etwas vertieft sind; so ist z. B. die Anfärbung des 1,5-Dibenzoylaminoanthrachinons leuchtend gelb, während der aus Anthrachinon-2-Carbonsäurechlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon erhaltene Farbstoff ungebeizte Baumwolle orange-gelb anfärbt.

Mit Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid entstehen ebenfalls leicht die entsprechenden Anthrachinonsulfamide; diese haben jedoch eine sehr geringe Affinität zur Faser, so daß man sie nicht als eigentliche Küpenfarbstoffe ansprechen kann.

---

<sup>1</sup> 1, 5-Dibenzoylaminoanthrachinon:

Gef.: 75·11% C; 4·18% H; 6·49% N.

Ber.: 75·34% C; 4·04% H; 6·29% N.

1-Benzoylaminoanthrachinon:

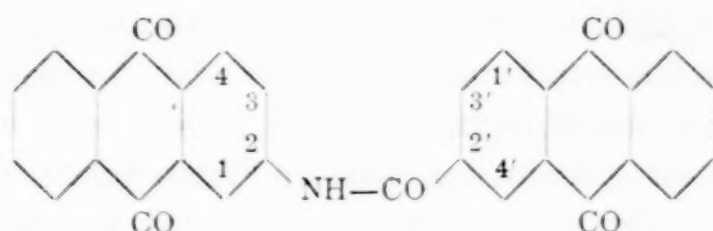
Gef.: 76·69% C; 3·95% H.

Ber.: 77·06% C; 3·98% H.

Weiter prüften wir das Verhalten von Pikrylchlorid, das bekanntlich in seinen Reaktionen den Säurechloriden nahesteht, gegen Aminoanthrachinone. Es findet auch hier unter Austritt von Chlorwasserstoff Substitution in der Aminogruppe statt. Die erhaltenen Produkte sind ebenfalls Farbstoffe, die Baumwolle aus der Küpe färben, aber in unschönen braunen bis violetten Tönen.

Endlich ließen wir Benzoylchlorid auf Anthrachinonmerkaptane einwirken. Die in der Mercaptangruppe durch den Benzoylrest substituierten Körper sind gut krystallisierende Substanzen von lichtgelber Farbe, die ebenso wie die in der Literatur bereits beschriebenen Benzoate der Oxyanthrachinone nicht die geringste Affinität zur Pflanzenfaser zeigen.

#### Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 2-Aminoanthrachinon.<sup>1</sup>



0.5 g 2-Aminoanthrachinon und 0.5 g Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid werden in 20 g Nitrobenzol gelöst und die Lösung über freier Flamme etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang so stark erhitzt, daß die Chlorwasserstoffentwicklung möglichst gleichmäßig verläuft. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen hellgelben Kryställchen abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und für die Analyse nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt  $350^{\circ}$ .

<sup>1</sup> Nachdem unsere Versuche lange abgeschlossen waren, erschien in der Chemikerzeitung ein Referat über das V. St. Amer. Pat. Nr. 935878, Bayer & Co., Elberfeld. Nach diesem werden Küpenfarbstoffe durch Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure, Thionylchlorid und Aminoanthrachinonen in Nitrobenzol als Lösungsmittel dargestellt. Die Endprodukte dieser Reaktion sind offenbar mit den unseren identisch.

0.1043 g Subst.: 0.2894 g CO<sub>2</sub> und 0.0343 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{15}O_5N = 447$
C .....	75.67	75.62
H .....	3.68	3.36

Während die weiter unten beschriebenen Körper dieser Klasse, bei denen sich die Aminogruppe in Orthostellung zur Carbonylgruppe befindet, sämtlich aus der Hydrosulfitküpe ungebeizte Baumwolle in schönen leuchtenden Tönen anfärben, ist die Anfärbung des vorstehend beschriebenen nur schwach hellgelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit licht gelbbrauner Farbe.

Nach der oben gegebenen Vorschrift haben wir eine ganze Reihe von Aminoanthrachinonen mit Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgt quantitativ in Zeiträumen von 10 bis 40 Minuten, und die durch den Anthrachinoncarbonsäurerest in der Aminogruppe substituierten Aminoanthrachinone sind in Nitrobenzol so schwer löslich, daß sie sich in den meisten Fällen schon während der Reaktion aus der heißen Nitrobenzollösung krystallinisch ausscheiden.

**Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon.**

Rotbrauner Körper, der aus brauner Küpe ungebeizte Baumwolle gelb-orange anfärbt.

**Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1,3-Diaminoanthrachinon.**

Braunroter Körper, der sich mit alkalischem Hydrosulfit zu einer tief dunkelroten Küpe auflöst; diese färbt Baumwolle braunrot an, an der Luft oxydiert sich die Farbe zu Lichtbraun.

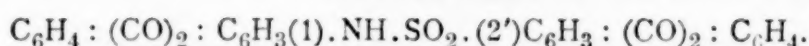
**Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1,8-Diaminoanthrachinon.**

Rotbrauner Körper. Die dunkelrote Küpe gibt eine braune Anfärbung, die sich zu Ziegelrot oxydiert.



**Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 4-Aminoalizarin.**

Brauner Körper. Die Küpe ist violett und die Anfärbung zeigt den gleichen Ton. Infolge der Hydroxylgruppen ist die Anfärbung gegen Säuren nicht beständig, sondern schlägt unter deren Einwirkung in Braun um.

**Amid aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1-Aminoanthrachinon**

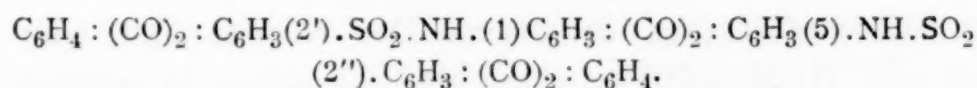
1 g 1-Aminoanthrachinon und 1.5 g Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid (1 Mol = 1.38 g) werden in 10 g Nitrobenzol 2 bis 3 Stunden gelinde erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat. Beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Die Küpe des Körpers ist dunkelrot, die Anfärbung braun und geht bei der Oxydation in ein schwaches Graugrün über. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man den Körper in Form mikroskopischer, zu Drusen vereinigter Kryställchen von dunkelgrüner Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich leicht mit dunkelbrauner Farbe. Schmelzpunkt 257°.

Analyse:

0.1435 g Subst.: 0.0657 g Ba SO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS} = 493$
S.....	6.29	6.49

**Amid aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon<sup>1</sup>**

1 g 1,5-Diaminoanthrachinon und 3 g Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid werden in 10 g Nitrobenzol erhitzt, bis die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, was nach ungefähr 15 bis 20 Minuten der Fall ist. Das Reaktionsprodukt

<sup>1</sup> Nach einer freundlichen Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen wurde daselbst auch das Amid aus Anthrachinon-1-sulfonsäurechlorid und 1-5-Diaminoanthrachinon dargestellt. Es zeigt ähnliche Eigenschaften wie das hier beschriebene.

bildet hellbraune, glänzende Krystalle, die in Nitrobenzol außerordentlich schwer löslich sind. Aus Chinolin erhält man gelbe Nadelchen. Die Küpe ist dunkelrot, die Anfärbung schwach rot und geht bei der Oxydation in ein sehr lichtes Gelb über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schwer mit lichtgelber Farbe. Schmelzpunkt  $391^{\circ}$ .

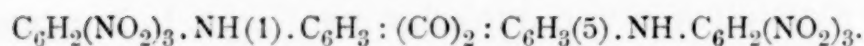
Analyse des Rohproduktes:

0.1430 g Subst. : 0.3384 g  $\text{CO}_2$ , 0.0370 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2 = 778$
C .....	64.54	64.78
H .....	2.89	2.83

### Dipikryl-1, 5-diaminoanthrachinon



Die Lösung von 1 g 1,5-Diaminoanthrachinon und 3 g Pikrylchlorid in 10 g Nitrobenzol wird gelinde über freier Flamme erhitzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung beginnt das Reaktionsprodukt schon nach kurzer Zeit sich aus dem heißen Lösungsmittel auszuschcheiden und nach etwa 20 Minuten ist das ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man läßt hierauf etwas abkühlen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol und Äther. Auf diese Weise erhält man das Produkt sofort analysenrein in Form orangeroter, glänzender Nadelchen, die sich oberhalb  $340^{\circ}$  unter Schwarzfärbung zersetzen. Der Körper löst sich mit Alkali und Hydrosulfit zu einer braunen Küpe, in welcher ungebeizte Baumwolle dunkelgrün angefärbt wird. Bei der Oxydation geht diese Farbe in Violett über, das durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wiederum in Braun umschlägt. Es werden offenbar durch das Hydrosulfit nicht nur die Carbonyl-, sondern auch — wenigstens teilweise — die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert, und es dürfte daher die Unbeständigkeit des Farbstoffes gegen Salzsäure auf die Bildung eines Chlorhydrats zurückzuführen sein.

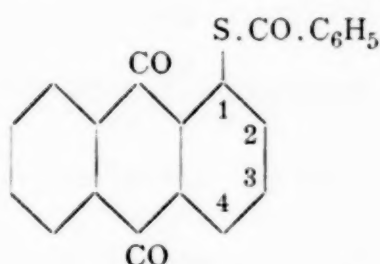
## Analyse:

0.1441 g Subst.: 22.4 cm<sup>3</sup> N (26°, 726 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> O <sub>14</sub> N <sub>8</sub> = 660
N .....	16.95	16.97

## Benzoyl-1-Anthrachinonmerkaptan.



Eine Lösung von 1 g 1-Anthrachinonmerkaptan in 10 g Nitrobenzol und 2 g Benzoylchlorid werden eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat die anfangs lebhaft entwickelte Chlorwasserstoffentwicklung fast vollständig aufgehört. Beim Erkalten krystallisiert aus der braunen Lösung das Benzoat in gelben Kryställchen aus. Der Körper ist in Nitrobenzol leicht, in Eisessig sehr schwer löslich und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 208°.

0.1648 g Subst.: 0.4434 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S = 344
C .....	73.38	73.25
H .....	3.75	3.57

bildet hellbraune, glänzende Krystalle, die in Nitrobenzol außerordentlich schwer löslich sind. Aus Chinolin erhält man gelbe Nadelchen. Die Küpe ist dunkelrot, die Anfärbung schwach rot und geht bei der Oxydation in ein sehr lichtes Gelb über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schwer mit lichtgelber Farbe. Schmelzpunkt  $391^{\circ}$ .

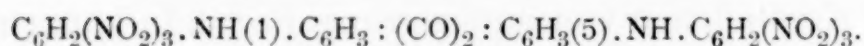
Analyse des Rohproduktes:

0.1430 g Subst. : 0.3384 g  $\text{CO}_2$ , 0.0370 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2 = 778$
C .....	64.54	64.78
H .....	2.89	2.83

### Dipikryl-1, 5-diaminoanthrachinon



Die Lösung von 1 g 1,5-Diaminoanthrachinon und 3 g Pikrylchlorid in 10 g Nitrobenzol wird gelinde über freier Flamme erhitzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung beginnt das Reaktionsprodukt schon nach kurzer Zeit sich aus dem heißen Lösungsmittel auszuschcheiden und nach etwa 20 Minuten ist das ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man läßt hierauf etwas abkühlen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol und Äther. Auf diese Weise erhält man das Produkt sofort analysenrein in Form orangeroter, glänzender Nadelchen, die sich oberhalb  $340^{\circ}$  unter Schwarzfärbung zersetzen. Der Körper löst sich mit Alkali und Hydrosulfit zu einer braunen Küpe, in welcher ungebeizte Baumwolle dunkelgrün angefärbt wird. Bei der Oxydation geht diese Farbe in Violett über, das durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wiederum in Braun umschlägt. Es werden offenbar durch das Hydrosulfit nicht nur die Carbonyl-, sondern auch — wenigstens teilweise — die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert, und es dürfte daher die Unbeständigkeit des Farbstoffes gegen Salzsäure auf die Bildung eines Chlorhydrats zurückzuführen sein.



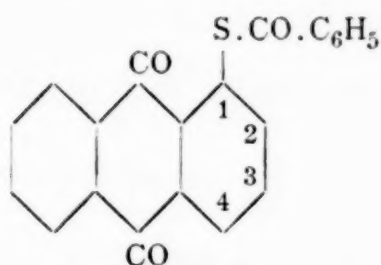
## Analyse:

0.1441 g Subst.: 22.4 cm<sup>3</sup> N (26°, 726 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> O <sub>14</sub> N <sub>8</sub> = 660
N .....	16.95	16.97

## Benzoyl-1-Anthrachinonmerkaptan.



Eine Lösung von 1 g 1-Anthrachinonmerkaptan in 10 g Nitrobenzol und 2 g Benzoylchlorid werden eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat die anfangs lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung fast vollständig aufgehört. Beim Erkalten krystallisiert aus der braunen Lösung das Benzoat in gelben Kryställchen aus. Der Körper ist in Nitrobenzol leicht, in Eisessig sehr schwer löslich und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 208°.

0.1648 g Subst.: 0.4434 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S = 344
C .....	73.38	73.25
H .....	3.75	3.57

The following is a list of the names of the members of the American Medical Association who have been elected to the office of President for the year 1917. The names are listed in alphabetical order of their last names.

The following is a list of the names of the members of the American Medical Association who have been elected to the office of President for the year 1917. The names are listed in alphabetical order of their last names.

The following is a list of the names of the members of the American Medical Association who have been elected to the office of President for the year 1917. The names are listed in alphabetical order of their last names.

The following is a list of the names of the members of the American Medical Association who have been elected to the office of President for the year 1917. The names are listed in alphabetical order of their last names.

The following is a list of the names of the members of the American Medical Association who have been elected to the office of President for the year 1917. The names are listed in alphabetical order of their last names.

# Über die Einwirkung von Benzylchlorid und Monochloressigsäure auf Aminoanthrachinone

von

**Chr. Seer und R. Weitzenböck.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

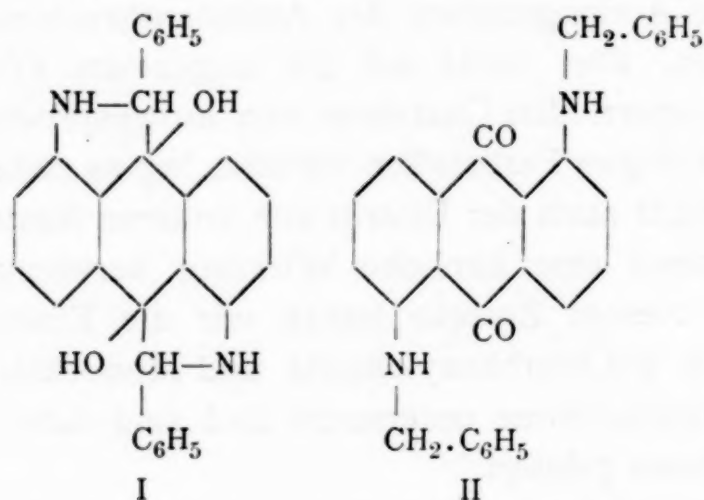
(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1910.)

In Anbetracht der Tatsache, daß der Eintritt von Säureresten in die Aminogruppen der Aminoanthrachinone diesen zwar farbigen, aber nicht auf die ungebeizte Pflanzenfaser ziehenden Körpern den Charakter von ausgesprochenen, zum Teile sehr kräftigen Farbstoffen verleiht, lag es nahe zu untersuchen, ob nicht auch der Eintritt von anderen Resten dieselbe oder wenigstens eine ähnliche Wirkung hervorzurufen vermöchte. Zu diesem Zwecke haben wir die Einwirkung von Benzylchlorid, *p*-Chlorbenzylchlorid und Monochloressigsäure auf Aminoanthrachinone untersucht und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Zunächst erfolgt der Eintritt des einzuführenden Restes in die Aminogruppe nicht so glatt wie der eines Säurerestes, was ja nicht verwunderlich ist. Ferner reagiert eine zum Anthrachinoncarbonyl orthoständige Aminogruppe weit leichter und glatter als eine metaständige; während z. B. 1-Aminoanthrachinon mit Benzylchlorid glatt das 1-Benzylaminoanthrachinon liefert, ist unter denselben Bedingungen aus 2-Aminoanthrachinon kein reines Produkt zu erhalten. Die Reaktionsprodukte sind wohl stark farbig, doch hat kein einziges Küpenfarbstoffnatur wie die Acylkörper, sondern sie schließen sich in jeder Hinsicht an ihre Stammsubstanzen, die Aminoanthrachinone an. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Ab-

kömmlinge des 1,5-Diaminoanthrachinons, die sich von diesem durch Ersatz je eines Wasserstoffatoms in beiden Aminogruppen durch den Benzyl- oder *p*-Chlorbenzylrest ableiten. Diese beiden sehr stark gefärbten Substanzen zeigen nämlich ein Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel, das von dem fast aller bekannten Abkömmlinge des Anthrachinons erheblich abweicht. Während diese nämlich bei Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub, alkalischem Hydrosulfit und ähnlichem in wasserlösliche, gefärbte Anthrahydrochinonabkömmlinge übergehen, sind im Gegensatz hierzu die genannten Reagentien auf die erwähnten beiden Körper ohne jede Einwirkung.

Wir haben infolgedessen zuerst angenommen, daß hier keine echten Anthrachinonabkömmlinge mehr vorlägen, sondern daß die Carbonyle mit den Methylengruppen des Benzylrestes in Reaktion getreten seien, daß sich also ein Körper von folgendem Bau gebildet hätte (Formel I):<sup>1</sup>



Es wollte uns jedoch auf keine Weise gelingen, das Vorhandensein freier Hydroxylgruppen nachzuweisen. Phosphor-pentachlorid ist ohne Einwirkung auf den Körper; Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat verliefen ebenfalls ohne Ergebnis. Wohl gelang es, zwei Benzoylreste in das Molekül einzuführen, doch können diese mit derselben Wahrscheinlichkeit auch an die Imidgruppen getreten sein. Da der Körper auch gegen Alkalien völlig indifferent ist, so wäre die Annahme der Formel I durch nichts gestützt als durch die Tatsache, daß die Substanz sich durch die üblichen Reagentien nicht zu Anthra-

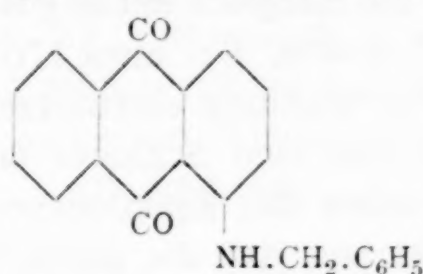
<sup>1</sup> Vergl. Benzyl-oxyanthron, Levi, B. 18, 2152, Bach, B. 23, 1567, 2527.



hydrochinon reduzieren läßt; solange nicht zwingendere Gründe für eine andere Formel sprechen, wird man deshalb wohl an der Anthrachinonformel (II) festzuhalten haben.

Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten vermögen wir nicht zu geben, doch scheint der Umstand maßgebend zu sein, daß beide substituierten Amino-  
gruppen in Orthostellung zum Chinoncarbonyl stehen, denn das 1-Benzylaminoanthrachinon, dessen eine Carbonylgruppe dieser Nachbarschaft entbehrt, liefert ebenso wie sein Stammkörper eine hellrote Hydrochinonlösung mit alkalischem Hydrosulfit. Es wäre eine dankenswerte Aufgabe, diesem interessanten Sachverhalte systematisch nachzuspüren.

### 1-Benzylaminoanthrachinon.



1 g 1-Aminoanthrachinon wird mit 5 g Benzylchlorid 2 Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem steifen Brei; man saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Durch Krystallisieren des Rohproduktes aus Toluol erhält man feine, leuchtend rote Nadeln vom Schmelzpunkt 189°.

Die Analyse ergab:

0·2119 g Subst.: 0·6230 g CO<sub>2</sub> und 0·0931 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

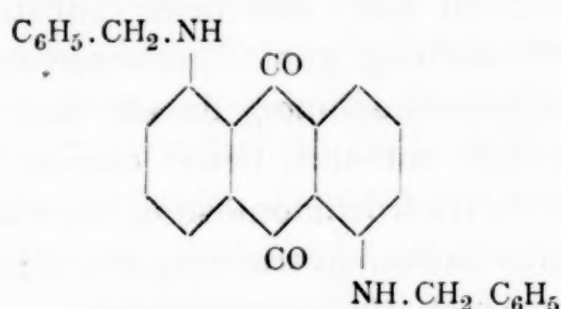
	Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N = 313·1
C .....	80·18	80·49
H .....	4·91	4·83

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe. Alkalisches Hydrosulfit liefert eine klare, hellrote Lösung des entsprechenden Anthrahydrochinons.

Durch Erhitzen mit einem Überschuß von Benzoylchlorid entsteht unter Chlorwasserstoffentwicklung ein hellbrauner

krystallinischer Körper, der aus weinroter Küpe ungebeizte Baumwolle rotbraun anfärbt; durch Oxydation geht die Anfärbung in reines Gelb über.

### 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon.



2 g reines, krystallisiertes 1,5-Diaminoanthrachinon werden in einem Kolben mit Steigrohr mit 10 g Benzylchlorid 2 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Bei etwa 170° beginnt eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung einzusetzen, die dann allmählich schwächer wird und zum Schlusse fast ganz aufhört. Beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt in feinen Nadeln in solcher Menge aus, daß die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol und Äther nach. Dunkelbraunrote, feine Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Ausbeute an Rohprodukt 3.2 g, entsprechend 91% der Theorie.

In Toluol löst sich der Körper mit dunkelroter Farbe und krystallisiert aus der heißgesättigten Lösung in reichlicher Menge aus. Schmelzpunkt 225°.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Analyse ergab:

- I. 0.1312 g Subst.: 0.3854 g CO<sub>2</sub> und 0.0683 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.1653 g Subst.: 0.4858 g CO<sub>2</sub> und 0.0786 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0.2764 g Subst.: 16.0 cm<sup>3</sup> N (23°, 731 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> = 418
	I	II	III	
C .....	80.12	80.15	—	80.38
H .....	5.82	5.32	—	5.26
N .....	—	—	6.42	6.70

Für die Analysen I und III war die Substanz einmal, für die Analyse II zweimal aus Toluol krystallisiert.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab:

I. 0.5542 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 37.55 g Nitrobenzol um 0.197°.

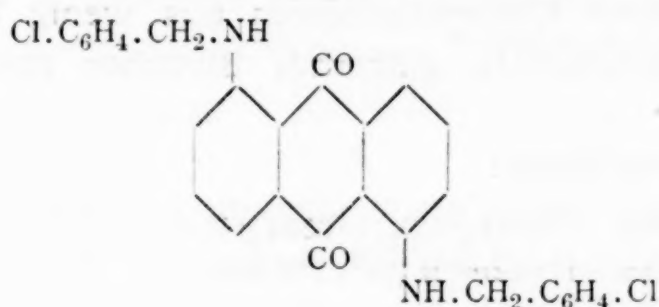
	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{22}O_2N_2$
M .....	375	418

Weicht auch der gefundene Wert nicht unerheblich von dem geforderten ab, so zeigt das Ergebnis doch, daß eine verdoppelte Formel jedenfalls ausgeschlossen ist.

Die Substanz geht, mit Natronlauge und Hydrosulfit erwärmt, nicht in Lösung, auch wenn sie vorher durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser amorph gemacht ist. Auch Zinkstaub und Natronlauge wirken nicht reduzierend.

Wird die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure 7 Stunden auf 80 bis 90° erhitzt, so schlägt die Farbe in grün um. Beim Eingießen in Wasser fällt eine rote Substanz aus, die sich in viel Wasser sowie in verdünntem Ammoniak mit roter Farbe löst, demnach eine Sulfosäure darstellt. Sie zieht mit reinem Rot auf Wolle.

#### 1,5-Di-*p*-chlorbenzylaminoanthrachinon.



1 g 1,5-Diaminoanthrachinon, 3 g *p*-Chlorbenzylchlorid und 10 g Nitrobenzol wurden eine Stunde lang über freier Flamme gelinde erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentbindung färbt sich die Lösung blutrot; beim Erkalten krystallisiert ein leuchtend roter Körper in schönen Nadeln in reichlicher Menge aus. Nach

Umkristallisieren aus Nitrobenzol, das in der Kälte mittelgut, heiß sehr leicht löst, schmilzt die Substanz bei 271 bis 272° zu einer blutroten Flüssigkeit.

Analyse:

I. 0·2031 g Subst.: 10·8 cm<sup>3</sup> N (24°, 729 mm).

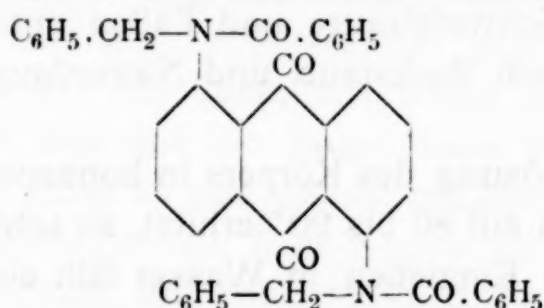
II. 0·1383 g Subst.: 0·0829 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{28}H_{20}O_2N_2Cl_2 = 487·1$
N.....	5·86	—	5·76
Cl .....	—	14·82	14·56

Der Körper geht ebensowenig wie die nichtchlorierte Verbindung mit alkalischem Hydrosulfit in Lösung.

#### Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinon.



0·5 g 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon wird mit 5 g Benzoylchlorid 4 Stunden auf 90 bis 100° erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentbindung scheidet sich bereits in der Hitze das Reaktionsprodukt in Form braungelber Krystalle an den Gefäßwandungen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Durch Umkristallisieren aus wenig Nitrobenzol erhält man zinnoberrote, glitzernde Blättchen vom Schmelzpunkt 293°.

Die Analyse ergab:

I. 0·1410 g Subst.: 0·4144 g CO<sub>2</sub>, 0·0624 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·4036 g Subst.: 17·4 cm<sup>3</sup> N (21°, 731 mm).

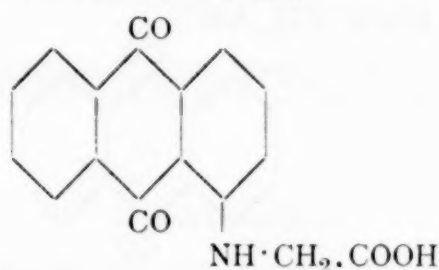
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{42}H_{30}O_4N_2 = 626·3$
C .....	80·16	—	80·47
H .....	4·95	—	4·83
N .....	—	4·81	4·48



Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Alkalisches Hydrosulfit liefert keine Lösung.

### 1-Anthrachinonylglyzin.



10 g 1-Aminoanthrachinon, 5 g entwässertes Natriumacetat und 20 g Monochloressigsäure werden in einem Kölbchen rasch auf 170° erhitzt und dann 1 Stunde und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze mit Wasser aufgekocht, dann abgesaugt und das Wasserunlösliche mit verdünnter Sodalösung heiß ausgezogen. Die tiefrot gefärbte Lösung wird in der Siedehitze mit Salzsäure angesäuert, wodurch die freie Säure in Form von roten Flocken gefällt wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Ausbeute 3.5 g = 28% der Theorie. Die Substanz krystallisiert nur schwierig; einmal konnte sie aus Nitrobenzol in dicken roten Nadelchen erhalten werden, doch wollte dies bei versuchter Wiederholung nicht wieder gelingen. Wie jedoch die Analysen zeigen, ist auch der amorphe Körper völlig rein.

I. 0.1990 g Subst.: 0.4966 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O.

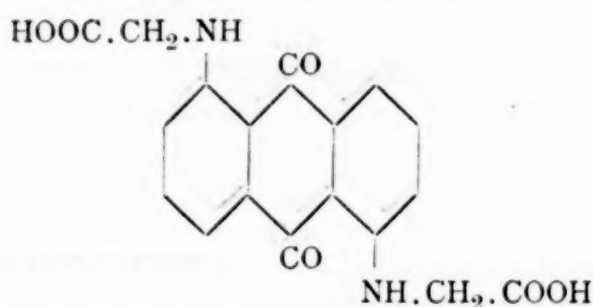
II. 0.2034 g Subst.: 8.9 cm<sup>3</sup> N (16°, 726 mm).

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = 281.1$
	I	II	
C .....	68.06	—	68.30
H .....	3.90	—	3.94
N .....	—	4.94	4.99

Das 1-Anthrachinonylglyzin ist ein ziegelrotes Pulver, das unscharf und unter Zersetzung bei 218 bis 226° schmilzt und sich in Alkalien mit tief dunkelroter Farbe löst. Zusatz von Hydrosulfit zur heißen alkalischen Lösung ruft Aufhellung der Farbe gegen Hellrot hervor. Der Körper färbt Wolle mit bräunlichem Rot an. Beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali bis 250° tritt Rückbildung von Aminoanthrachinon ein; mit festem Kali bis 360° erhitzt, bildet er einen aus der Hydrosulfitküpe

mit grünlichbrauner Farbe auf ungebeizte Baumwolle ziehenden Farbstoff.

**1, 5-Diglycinoanthrachinon.**



2 g 1, 5-Diaminoanthrachinon, 2 g wasserfreies Natriumacetat und 5 g Monochloressigsäure werden rasch auf 170° erhitzt und dann 35 Minuten auf 170 bis 175° gehalten. Diese Bedingungen sind genau einzuhalten, wenn die Ausbeute befriedigend sein soll.

Die erstarrte Schmelze wird mit Wasser aufgekocht und nach Abkühlung abgesaugt. Das Ungelöste wird hierauf heiß mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und die tiefrotviolett gefärbte Lösung heiß mit Salzsäure versetzt, wodurch das 1, 5-Diglycinoanthrachinon in roten Flocken gefällt wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt.

Der Körper ist ein dunkelrotes Pulver, das sich in Alkalien mit äußerst tiefer rotvioletter Farbe löst. Aus organischen Lösungsmitteln konnte er nicht krystallisiert werden; aus heißem Wasser kann er in feinen, dunkelroten Nadelchen bekommen werden. Doch ist er selbst in kochendem Wasser so schwer löslich, daß das Umkrystallisieren auch nur geringfügiger Substanzmengen unverhältnismäßig viel Mühe macht. Überdies ist die amorphe Säure schon analysenrein.

0.1888 g Subst.: 0.4219 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> = 354
C.....	60.95	60.98
H .....	3.82	3.98

Der Körper färbt Wolle direkt mit weinroter Farbe an. Versetzt man die heiße Lösung des 1, 5-Diglycinoanthrachinons in Alkalien mit Hydrosulfit, so schlägt die Farbe in ein reineres Rot um.

# Mikrochemische Studien<sup>1</sup>

von

Dr. techn. A. Bolland,

*k. k. Professor an der Handelsakademie und Landesgerichtschemiker in Krakau.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1910.)

## Vierter Teil.

### Die Brechungsindices krystallinischer chemischer Individuen nach der Einbettungsmethode vom Standpunkte der analytischen Praxis.

Im dritten Teile dieser Studien wurden die Brechungsindices einiger freien Alkaloide und deren Tartrate meinerseits aufgegeben; diese Brechungsindices wurden nach der Einbettungsmethode bestimmt.

Dieselbe Methode habe ich angewendet, um die Brechungsindices sämtlicher im Verkehr sich befindender krystallinischer chemischer Individuen zu bestimmen. Dieses Thema habe ich vom Standpunkte der analytischen Praxis behandelt, von der Überzeugung geleitet, daß die Bestimmung der Brechungsindices nach der Einbettungsmethode ein vorzügliches, schnelles, mit fast keinem Substanzverlust verbundenes Mittel zur Erkennung chemischer, krystallinischer Individuen tatsächlich ist.

Die Bestimmung der Brechungsindices nach der Einbettungsmethode hat viele Vorteile: sie erfordert, auch ohne vorherige Einübung, einen sehr kleinen Zeitaufwand; die zur Bestimmung nötige Substanz wird selten mehr als 0.001 g betragen, sehr oft genügen hierfür Bruchteile eines Milligramms.

---

<sup>1</sup> Vgl. Mikrochemische Studien, erster, zweiter und dritter Teil in den Sitzungsberichten der mathem.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Wien vom 9. Juli 1908; Monatshefte für Chemie, Bd. 29, p. 265 bis 293.

Die Bestimmung ergibt in den meisten Fällen zwei Zahlen, manchmal drei, bei isotropen Individuen eine; in vielen Fällen läßt sich auch das optische Zeichen und das Auslöschungsvermögen, beziehungsweise der Auslöschungswinkel leicht bestimmen, so daß bei dieser Untersuchungsmethode die untersuchte Substanz (wenn sie keine isotrope ist) durch zwei, oft durch drei, manchmal durch vier Charakteristika gekennzeichnet wird — ein Umstand, der die unzweideutige Erkennung der Substanzen ermöglicht, Irrtümern vorbeugt und das Zusammentreffen vieler Individuen bei einer einzigen Zahl (wie z. B. bei der Schmelzpunktbestimmung) nicht zuläßt.

Obige Vorteile bringen die Anschauung, daß die Bestimmung der Brechungsindices nach der Einbettungsmethode in der analytischen Praxis krystallinischer, chemischer Individuen nie zu unterlassen wäre. (Die Zweckmäßigkeit der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens in der analytischen Praxis flüssiger Körper wurde von Nernst mit Nachdruck betont; »Theoretische Chemie«, IV. Aufl., p. 307.) Demzufolge unternahm ich deren Bestimmung. Vorerst untersuchte ich sämtliche krystallinische Präparate der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung beziehe ich mich auf die diesbezüglichen Zitate im dritten Teile dieser Studien.

Für meine Bestimmungen brauchte ich folgende Flüssigkeiten und deren Mischungen von bekanntem Brechungsindex (die Brechungsindices sind bis auf die zweite Dezimalstelle abgerundet):

Methylalkohol.....	1·32	Ricinusöl .....	1·49
Wasser .....	1·33	Benzol .....	1·50
Äthyläther .....	1·36	Xylol .....	1·50
Äthylalkohol .....	1·37	Cymol .....	1·50
Hexan .....	1·37	Pseudokumoi.....	1·51
Heptan.....	1·39	Zedernöl .....	1·51
Amylalkohol .....	1·40	Monochlorbenzol .....	1·54
Chloroform .....	1·45	Nelkenöl .....	1·54
Cajeputöl.....	1·46	Kreosot .....	1·54
Olivenöl.....	1·47	Nitrobenzol .....	1·55
Glycerin .....	1·47	Monobrombenzol .....	1·56
Cymol .....	1·49	Anisöl ..	1·56



<i>o</i> -Toluidin .....	1·57	Chinolin .....	1·62
<i>o</i> -Anisidin .....	1·57	Schwefelkohlenstoff .....	1·63
Monobromphenol .....	1·58	Monochlornaphthalin .....	1·64
Anilin .....	1·59	Monobromnaphthalin .....	1·66
Bromoform .....	1·59	Jodmethylen .....	1·75
Chinaldin .....	1·61	Phenylensulfid.....	1·95
Monojodbenzol .....	1·62		

Die Gruppierung der anorganischen Präparate erfolgte tiefer stehend hauptsächlich (bei Salzen) nach den Kationen, im übrigen so, wie die Elemente in den Kolonnen des periodischen Systems aufgestellt sind. Die Gruppierung der organischen Präparate wurde nach Beilstein's »Organischer Chemie« vorgenommen.

---

## Anorganischer Teil.

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
<b>Lithium.</b>					
Lithiumsulfat . . . . .	1.49	1.48	—	+0.01	Gerade Auslöschung
» formiat . . . . .	1.54	1.47	—	+0.07	»
» acetat . . . . .	1.40	1.50	—	0.10	Mikrokrystallinisch
» bitartrat . . . . .	1.58	1.54	—	+0.04	Gerade Auslöschung
» citrat . . . . .	1.53	1.48	—	+0.05	»
» platineyanid . . . . .	1.95 ↗	1.59	—	+0.36	»
» kaliumplatineyanür . .	1.62	1.95	1.95 ↗	—	Keine deutliche Prismenkante
<b>Natrium.</b>					
Natriumchlorid <sup>1</sup> . . . . .	1.54	—	—	—	Gerade Auslöschung
» bromid . . . . .	1.54	1.535	—	+0.005	»
» chlorat . . . . .	1.52	—	—	—	Keine deutliche Prismenkante
» , schwefligsaures . . .	1.54	1.57	—	0.03	»
» bisulfat . . . . .	1.43	1.46	1.47	—	»
» sulfat . . . . .	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» methylsulfat . . . . .	1.44	1.42	—	+0.02	Gerade Auslöschung
» nitrat . . . . .	1.39	1.59	—	0.24	Schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 39°; nach Groth 1.58, 1.34

phosphat .....	1·44	1·45	—	0·01	Keine deutliche Prismenkante; löscht nicht aus; nach Landolt beide bei 1·45
glycerinphosphat ..	1·475	1·46	—	+0·015	Gerade Auslöschung
arseniat <sup>2</sup> .....	1·47	1·46	—	+0·01	»
carbonat .....	1·42	1·44	—	—0·02	Keine deutliche Prismenkante
bicarbonat .....	1·39	1·53	1·59	—	Gerade Auslöschung
silikat .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
biborat .....	1·43	1·47	—	0·04	Keine deutliche Prismenkante
wolframat .....	1·56	1·55	—	+0·01	Gerade Auslöschung
magnesiumsulfat .....	1·485	1·49	—	0·005	Keine deutliche Prismenkante
alaun .....	1·43	—	—	—	Nach Groth 1·44
goldchlorid .....	1·75 ↗	1·545	—	+0·205 ↗	Gerade Auslöschung; mit 1·95 Verbindung
platincyamid .....	1·545	1·61	—	0·065	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 21°
kaliumplatincyaur ..	1·615	1·95 ↗	—	0·335 ↗	Keine deutliche Prismenkante
iridiumchlorid .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
bitartrat .....	1·53	1·54	1·60	—	Gerade Auslöschung
tartrat .....	1·545	1·49	—	+0·055	»
weinstein .....	1·49	1·50	—	—0·01	»
salicylat .....	1·69	1·40	—	+0·29	»
bernsteinsaures ...	1·49	1·40	—	+0·07	»

1 Wie Groth.

2 Wie Landolt.

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Natriumnitroprussid.....	1·605	1·575	1·56	—	Gerade Auslöschung
» ammonarsenit .....	1·47	1·46	—	+0·01	»
<b>Kalium.</b>					
Kaliumchlorid <sup>1</sup> .....	1·50	—	—	—	
» bromid .....	1·56	—	—	—	
» jodid <sup>1</sup> .....	1·67	—	—	—	
» rhodanat .....	1·605	1·645	1·75	—	Keine deutliche Prismenkante
» chlorat.....	1·47	1·54	—	—0·07	Gerade Auslöschung
» sulfat <sup>1</sup> .....	—	—	—	—	Beide bei 1·49; gerade Auslöschung
» propylsulfat .....	1·42	1·44	—	—0·02	Gerade Auslöschung
» bisulfat .....	1·465	1·455	1·50	—	»
» tellurat .....	1·59	1·555	—	+0·035	»
» biphosphat .....	1·51	1·47	—	+0·04	»
» arsenit .....	1·56	1·55	1·52	—	»
» bicarbonat.....	1·48	1·57	—	—0·09	»
» bichromat .....	1·75	1·95	1·95↗	—	» ; nach Groth 1·72, 1·73, 1·82
» chromat.....	1·72	1·74	—	—0·02	Gerade Auslöschung
» permanganat.....	—	—	—	—	Für diese Methode unbrauchbar
» parawolframat .....	1·74	1·95↗	1·95↗	—	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 42°



» quecksilbercyanid . . . . .	1.42	1.44	—	0.02	Keine deutliche Prismenkante
» silbercyanid . . . . .	1.63	1.625	—	+0.005	Gerade Auslöschung
» goldchlorid . . . . .	1.55	1.56	1.69	—	Keine deutliche Prismenkante
» platinchlorid . . . . .	1.67	1.64	—	+0.03	Gerade Auslöschung; nach Groth kubisch
» » bromid . . . . .	1.95 ↗ (?)	—	—	—	
» » jodid . . . . .	1.95 ↗	—	—	—	
» » rhodanat . . . . .	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—	Gerade Auslöschung
» » sesquichlorid . . . . .	1.57	1.61	—	—0.04	» » ; dichroitisch: hellgelb, braunschwarz
» » cyanid . . . . .	1.62	1.615	—	+0.005	Gerade Auslöschung
» iridiumchlorid . . . . .	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» alau . . . . .	1.44	—	—	—	Nach Groth 1.456
» ferrocyanid . . . . .	1.57	1.575	—	—0.005	Gerade Auslöschung
» ferricyanid . . . . .	1.58	1.56	—	+0.02	» »
» lithiumplatineyanür . . . . .	1.62	1.95	1.95 ↗	—	Keine deutliche Prismenkante
» natriumplatineyanür . . . . .	1.615	1.95 ↗	1.95 ↗	0.335 ↗	» » »
» bioxalat . . . . .	1.46	1.54	1.55	—	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel
» tartrat . . . . .	1.535	1.52	—	+0.015	Gerade Auslöschung
» nitroprussid . . . . .	1.61	1.56	—	+0.05	» »
» » , camphersaures . . . . .	1.46	1.50	—	0.04	Keine deutliche Prismenkante
<b>Rubidium.</b>					
Rubidiumchlorid <sup>1</sup> . . . . .	1.49	—	—	—	
» bromid <sup>1</sup> . . . . .	1.55	—	—	—	

<sup>1</sup> Wie Groth.

	Brechungsindices		Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Rubidiumjodid .....	1·65	—	—	Nach Groth zwischen 1·62 und 1·65
» sulfat .....	1·53	1·52	+0·01	» » beide bei 1·51; gerade Auslöschung
» nitrat .....	1·535	1·54	—0·005	Gerade Auslöschung; nach Groth 1·51, 1·52, optisch positiv
» chromat .....	1·71	1·72	—0·01	Gerade Auslöschung
» bichromat .....	1·70	1·95 ↗	—0·25 ↗	» »
» platincyanid .....	1·56	1·71	—	Keine deutliche Prismenkante
» bitartrat .....	1·58	1·52	+0·06	Gerade Auslöschung
<b>Cäsium.</b>				
Cäsiumchlorid .....	1·645	—	—	Zwischen gekreuzten Nicols dunkel; nach Groth 1·64, 1·65, anormal
» bromid <sup>1</sup> .....	1·71	1·69	+0·02	Läßt zwischen gekreuzten Nicols wenig Licht durch
» jodid .....	1·95 ↗	—	—	Nach Groth 1·78
» bisulfat .....	1·50	1·505	—0·005	Gerade Auslöschung
» sulfat <sup>1</sup> .....	1·56	—	—	» »
» nitrat .....	1·56	1·55	+0·01	» »
» bichromat .....	1·95 ↗	1·95 ↗	—	» »
» manganchlorid .....	1·64	1·65	0·01	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 45°
» stibiumchlorid .....	1·95 ↗	1·95 ↗	—	Gerade Auslöschung

<b>Kupfer.</b>						
Kupferchlorid .....	1.69	1.66	—	+0.03	»	»
» sulfat .....	1.54	1.53	—	+0.01	»	» ; nach Groth 1.51, 1.54, optisch negativ
» selenat .....	1.56	1.565	—	—0.005		Schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 34°
» nitrat .....	1.43	1.49	—	—0.06		Gerade Auslöschung
» calciumacetat .....	1.48	1.43	—	+0.05	»	»
» formiat .....	1.55	1.54	—	+0.01	»	»
» acetat .....	1.545	1.55	—	—0.005	»	»
<b>Silber.</b>						
Silbersulfat .....	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—		Keine deutliche Prismenkante
» nitrat .....	1.73	1.75 ↗	—	0.02 ↗	»	»
» kaliumcyanid .....	1.63	1.625	—	+0.005		Gerade Auslöschung
<b>Gold.</b>						
Goldchlorid .....	—	—	—	—		In beiden Richtungen höher als 1.75; mit 1.95 Verbindung
» natriumchlorid .....	1.75 ↗	1.545	—	+0.205 ↗		Gerade Auslöschung; mit 1.95 Verbin- dung
» kaliumchlorid .....	1.55	1.56	1.69	—		Keine deutliche Prismenkante

1 Wie Groth.

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
<b>Beryllium.</b>					
Beryll metall. ....	—	—	—	—	Gerade Auslöschung; nach Groth und Landolt 1·47, 1·44
Beryllsulfat. ....	1·47	1·43	—	+0·04	
<b>Magnesium.</b>					
Magnesiumchlorid .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode Sehr schwer zu bestimmen; nach Groth zwischen 1·51 und 1·54
» bromid .....	—	—	—	—	
» sulfat .....	1·48	1·52	1·53	—	Gerade Auslöschung
» sulfat .....	1·42	1·45	—	—0·03	» »
» permanganat .....	—	—	—	—	Sehr schwer zu bestimmen
» natriumsulfat .....	1·485	1·49	—	0·005	Keine deutliche Prismenkante
» platincyanid. ....	1·55	> 1·95 >	—	> 0·40 >	Gerade Auslöschung
» lactat. ....	1·47	1·46	1·50	—	» »
<b>Calcium.</b>					
Calciumchlorid .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode, nach Groth 1·41, 1·39, optisch positiv Gerade Auslöschung Beide bei 1·54, gerade Auslöschung
» hyposulfit .....	1·56	1·605	—	—0·045	
» phosphat .....	—	—	—	—	



» phospholactat .....	1·50	1·48	—	+0·02	Gerade Auslöschung
» biphosphat .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» permanganat .....	—	—	—	—	Beide bei 1·95, gerade Auslöschung;
» wolframat .....	—	—	—	—	nach Groth bei natürlichem Mineral
					1·93, 1·91
» kupferacetat .....	1·48	1·43	—	+0·05	Gerade Auslöschung
» platincyanid .....	1·63	1·95	—	—0·32	Gerade Auslöschung; dichroitisch: hell-
					gelb, gelbbraun
» bimalat .....	1·545	1·51	—	+0·035	Gerade Auslöschung
» , chininsaures .....	1·515	1·52	—	0·005	Schiefe » Auslöschungswinkel
					40°
<b>Strontium.</b>					
Strontiumchlorid .....	1·50	1·52	1·545	—	Nach Groth 1·48, 1·53
» bromid .....	1·58	1·575	—	+0·005	Gerade Auslöschung
» platincyanid .....	1·61	1·62	—	0·01	Keine deutliche Prismenkante
<b>Barium.</b>					
Bariumchlorid .....	1·66	1·63	—	+0·03	Gerade Auslöschung; nach Groth 1·63,
					1·65, 1·66, optisch positiv
» bromid .....	1·75	1·72	—	+0·03	Gerade Auslöschung
» hydroxyd .....	1·47	1·48	—	—0·01	» » ; nach Groth ku-
					bisch
» chlorat .....	1·63	1·58	—	+0·05	Gerade Auslöschung; nach Groth 1·64,
					1·56, optisch positiv

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Barium methylosulfuricum ..	1.49	1.50	—	0.01	Keine deutliche Prismenkante
» aethylosulfuricum...	1.50	1.49	—	+0.01	Gerade Auslöschung
Bariumnitrat <sup>1</sup> .....	1.57	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» bichromat .....	—	—	—	—	» » » »
» permanganat .....	—	—	—	—	» » » »
» platinocyanid .....	1.95	1.67	—	+0.28	Gerade Auslöschung; Dichroismus: gelb, orange; nach Landolt #3 1.67
» ferrocyanat .....	—	—	—	—	Beide bei 1.63
» acetat .....	1.55	1.56	1.57	—	Keine deutliche Prismenkante
<b>Zink.</b>					
Zinkchlorid .....	—	—	—	—	Für diese Methode unbrauchbar
» sulfat .....	1.48	1.465	—	+0.015	Gerade Auslöschung; nach Groth 1.46, 1.48
» äthylosulfat .....	1.48	1.485	—	0.005	Keine deutliche Prismenkante
» , milchsaures .....	1.50	1.49	—	+0.01	Gerade Auslöschung
» valerianat .....	1.495	1.515	—	-0.02	» » »
<b>Quecksilber.</b>					
Quecksilberbichlorid .....	1.63	1.74	1.95	—	» » » »
» cyanid .....	1.60	1.65	—	-0.05	» » » »
» oxycyanid .....	1.505	1.645	—	-0.14	» » » »

» oxydulnitrat . . . .	1·92	1·72	1·69	—	» Keine deutliche Prismenkante
» kaliumcyanid . . .	1·42	1·44	—	0·02	» Keine deutliche Prismenkante
<b>Bor.</b>					
Bor met. . . . .	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode; nach Groth keine Krystalle
Borsäure . . . . .	1·42	1·46	—	0·04	Keine deutliche Prismenkante
<b>Aluminium.</b>					
Aluminiumchlorid . . . . .	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» sulfat . . . . .	1·46	1·48	—	—0·02	Gerade Auslöschung
» nitrat . . . . .	1·545	1·54	—	+0·005	» Nach Groth 1·44
» natriumalaun . . . .	1·43	—	—	—	» » 1·456
» kalium . . . . .	1·44	—	—	—	» » 1·456
<b>Yttrium.</b>					
Yttriumplatinocyanid . . . . .	1·66	1·95 ↗	—	—0·29 ↗	Gerade Auslöschung; Dichroismus: vio- lett, orange
<b>Silicium.</b>					
Silicium . . . . .	—	—	—	—	Beide zwischen 1·75 und 1·95; gerade Auslöschung

1 Wie Groth.

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
<b>Zirkonium.</b>					
Zirkoniumnitrat .....	1.61	1.60	—	+0.01	Gerade Auslöschung
» oxychlorid.....	1.56	1.55	—	+0.01	»
<b>Cerium.</b>					
Ceriumplatincyanid .....	1.65	1.66	1.68	—	Keine deutliche Prismenkante
<b>Zinn.</b>					
Zinnbichlorid .....	1.56	1.54 ?	—	0.02 ?	»
» bisulfat .....	—	—	—	—	Beide zwischen 1.65 bis 1.66; keine deutliche Prismenkante
» sulfat.....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
<b>Blei.</b>					
Bleijodid .....	—	—	—	—	»
» nitrat .....	1.95 ↗	—	—	—	Zwischen gekreuzten Nicols dunkel
» nitrit bas.....	—	—	—	—	Beide zwischen 1.75 bis 1.95; gerade Auslöschung
» platincyanid .....	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—	Gerade Auslöschung
» , ameisen-saures.....	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—	»
» subacetat .....	1.68	1.675	—	+0.005	»
» , milchsaures .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode



Stickstoff.					
Ammoniumrhodanat .....	1.61	1.655	1.69	—	Gerade Auslöschung
» sulfat .....	1.545	1.525	—	+0.02	» » ; nach Groth 1.53, 1.52, optisch positiv
» , schwefligsaures	1.52	1.515	—	+0.005	Gerade Auslöschung
» bisulfat .....	—	—	—	—	Beide > 1.60 > ?
» hyposulfat .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» phosphat .....	1.54	1.52	—	+0.02	Gerade Auslöschung
» arsenit <sup>1</sup> .....	1.52	1.57	—	-0.05	» »
» borat .....	1.485	1.44	—	+0.045	» »
» chromat .....	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—	Keine deutliche Prismenkante
» uranfluorid .....	1.49	1.495	—	-0.005	Gerade Auslöschung
» platinchlorid .....	1.95 ↗	—	—	—	» »
» platincyanid .....	1.95 ↗	1.95	1.64	—	» »
» urancarbonat .....	1.60	1.625	—	-0.025	» »
» natriumarsenit .....	1.47	1.46	—	+0.01	» »
» acetat .....	—	—	—	—	Sehr leicht löslich
» tartrat .....	1.55	1.59	—	0.04	Keine deutliche Prismenkante
» valerianat .....	1.46	1.485	—	0.025	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 33°
» salicylat .....	1.72	1.59	—	+0.13	Gerade Auslöschung

1 Wie Landolt.

	Brechungsindices		Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Ammonium, bernsteinsaures.	1.52	1.59	0.07	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 37°
» bimalat. ....	1.46	1.56	—0.10	Gerade Auslöschung
<b>Phosphor.</b>				
Phosphorige Säure. ....	1.95 ↗	1.54	+0.41 ↗	»
Phosphormolybdänsäure . . . .	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» wolframsäure . . . . .	1.95 ↗	1.95 ↗	—	Gerade Auslöschung
<b>Arsen.</b>				
Arsenjodid . . . . .	—	—	—	Beide zwischen 1.75 und 1.95; keine deutliche Prismenkante
<b>Antimon.</b>				
Antimonjodid . . . . .	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» cäsiumchlorid . . . . .	1.95 ↗	1.95 ↗	—	Gerade Auslöschung
» tartrat . . . . .	1.62	1.645	0.025	Keine deutliche Prismenkante
<b>Wismut.</b>				
Wismuttrichlorid . . . . .	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» nitrat . . . . .	1.65	1.54	+0.11	Gerade Auslöschung
<b>Schwefel.</b>				
Anilinschwefelsäure . . . . .	1.55	1.71	0.16	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 32°

Chrom.	—	—	—	—	Nicht bestimmbar
Chrom met.....	—	—	—	—	—
<b>Molybdän.</b>					
Oxalmolybdänsäure.....	1·52	1·53	1·55	—	Unbrauchbar für diese Methode
Phosphormolybdänsäure .....	—	—	—	—	—
<b>Wolfram.</b>					
Wolframphosphorsäure .....	1·95 ↗	1·95 ↗	—	—	Gerade Auslöschung
<b>Uran.</b>					
Urannitrat .....	1·50	1·555	—	0·055	Keine deutliche Prismenkante
» ammonfluorid .....	1·49	1·495	—	—0·005	Gerade Auslöschung
» ammoncarbonat .....	1·60	1·625	—	—0·025	» »
» acetat .....	1·63	1·545	—	+0·085	» »
» oxalat .....	1·53	1·64	—	0·11	Keine deutliche Prismenkante
<b>Mangan.</b>					
Manganchlorid .....	1·61	1·57	1·56	—	Gerade Auslöschung
» sulfat .....	1·54	1·53	1·52	—	» »
» cäsiumchlorid .....	1·64	1·65	—	0·01	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 45°
» glycerinophosphat ...	1·54	—	—	—	—
<b>Jod.</b>					
Jodsäure .....	1·95 ↗	1·95 ↗	—	—	Gerade Auslöschung

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Eisen.					
Eisenchlorid .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» bromid .....	—	—	—	—	» » » » »
» jodid .....	1·95 ↗ ?	—	—	—	» » » » »
» rhodanat .....	1·58	1·95 ↗	—	—0·37 ↗	Gerade Auslöschung
» nitrat .....	1·53	1·55	1·58	—	Keine deutliche Prismenkante
» ammoniumsulfat .....	1·59	1·605	—	0·015	» » » » »
» kaliumoxalat .....	1·51	1·55	1·605	—	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 23°
» oxalatoxyd .....	1·61	1·60	—	+0·01	Gerade Auslöschung
» lactat .....	1·49	1·50	—	—0·01	» » » » »
Kobalt.					
Kobaltnitrat .....	1·52	1·38 ?	—	+0·14 ?	» » » » »
Nickel.					
Nickelchlorid .....	1·61	1·535	—	+0·075	» » » » »
Iridium.					
Iridiumkaliumchlorid .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» natriumchlorid .....	—	—	—	—	» » » » »



Platin.						
Platinlithiumcyanid .....	1.95 ↗	1.59	—	+0.36 ↗	Gerade Auslöschung	
» natriumcyanid .....	1.545	1.61	—	0.065	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 21°	
» kaliumchlorid .....	1.67	1.64	—	+0.03	Nach Groth kubisch	
» » sesquichlorid ...	1.57	1.61	—	—0.04	Gerade Auslöschung; Dichroismus: hellgelb, braunschwarz	
» » bromid .....	1.95 ↗ (?)	—	—	—		
» » jodid .....	1.95 ↗	—	—	—		
» » cyanid .....	1.62	1.615	—	+0.005	Gerade Auslöschung	
» » rhodanat .....	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—	» »	
» rubidiumcyanid .....	1.56	1.71	1.95 ↗	—	Keine deutliche Prismenkante	
« ammoniumchlorid .....	1.95 ↗	—	—	—		
» ammoniumcyanid .....	1.95 ↗	1.95	1.64	—	Gerade Auslöschung	
» magnesiumcyanid .....	1.55	> 1.95 >	—	> 0.40 >	» » ; Dichroismus: hellgelb, gelbbraun	
» calciumcyanid .....	1.63	1.95	—	—0.32	Keine deutliche Prismenkante	
» strontiumcyanid .....	1.61	1.62	—	0.01	Gerade Auslöschung; Dichroismus: gelb, orange; nach Landolt $n_D^{20}$ 1.67	
» bariumcyanid .....	1.95	1.67	—	+0.28	Gerade Auslöschung; Dichroismus: violett, orange	
» yttriumcyanid .....	1.66	1.95 ↗	—	—0.29 ↗	Keine deutliche Prismenkante	
» ceriumcyanid .....	1.65	1.66	1.68	—	Gerade Auslöschung	
» plumbumcyanid .....	1.95 ↗	1.95 ↗	—	—	Keine deutliche Prismenkante	
» kaliumlithiumcyanür ..	1.62	1.95	1.95 ↗	—	» »	
» kaliumnatriumcyanür ..	1.615	1.95 ↗	—	0.335 ↗	» »	

## Organischer Teil.

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
<b>Fettreihe.</b>					
<b>Kohlenwasserstoffe.</b>					
Adonit.....	1·54	1·545	—	—0·005	Gerade Auslöschung
<b>Jodderivate.</b>					
Jodoform .....	1·75	1·95 ↗	—	0·20 ↗	Keine deutliche Prismenkante
Äthylenjodid .....	1·66	1·95 ↗	1·95 ↗	—	Gerade Auslöschung
<b>Alkohole.</b>					
Mannit .....	1·55	1·555	—	—0·005	„ „ „
Melampyrit.....	1·545	1·535	—	+0·01	„ „ „
<b>Säuren.</b>					
Caprinsäure .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Arachninsäure .....	—	—	—	—	Zwischen 1·51 und 1·54, mit Sicherheit nicht zu bestimmen; gerade Aus- löschung
Trichloressigsäure .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode

Monochloressigsäure .....	1·63	1·41	—	+0·22	Gerade Auslöschung
Sorbinsäure .....	1·46	1·95 ↗	—	—0·49 ↗	„ „
Lävulinsäure .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Oxalsäure .....	1·51	1·55	—	0·04	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 29°
Pyroweinsäure .....	1·58	1·49	—	+0·09	Gerade Auslöschung
Sebacinsäure .....	1·54	1·53	—	0·01	Keine deutliche Prismenkante
Camphersäure .....	1·525	1·485	—	+0·04	Gerade Auslöschung
Tartronsäure .....	1·605	1·505	—	0·10	Keine deutliche Prismenkante
Äpfelsäure .....	1·56	1·51	—	+0·05	Gerade Auslöschung
Cholalsäure .....	—	—	—	—	Zwischen 1·54 und 1·55; keine deutliche Prismenkante
Chinasäure .....	1·55	1·56	—	—0·01	Gerade Auslöschung
Weinsäure .....	1·49	1·53	1·58	—	Nach Groth 1·49, 1·54, 1·61
Zitronensäure .....	1·51	1·50	1·52	—	Gerade Auslöschung
<b>Aldehyde und Ketone.</b>					
Aldehydammon .....	1·46	1·48	—	—0·02	„ „
Chloralhydrat .....	1·61	1·58	—	+0·03	„ „
Bromalhydrat .....	1·66	1·69	—	0·03	Sehr leicht löslich
Methylpentachlorcyclohexan- trion .....	1·68	1·57	—	+0·11	Gerade Auslöschung

	Brechungsindices	Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
<b>Kohlehydrate und Zucker- arten.</b>			
Maltose .....	1·54	0·01	Keine deutliche Prismenkante
Arabinose .....	1·545	—0·015	Gerade Auslöschung
Sorbit .....	1·54	+0·03	»
Glycosamin, salzsaures .....	1·565	+0·01	»
Lävulose .....	1·55	0·01	Keine deutliche Prismenkante
<b>Säureamide.</b>			
Urethanchloral .....	1·55	+0·01	Gerade Auslöschung
Cyanursäure .....	1·70	+0·27	»
Parabansäure .....	1·43	—0·12	»
Succinimid .....	1·54	0·08	»
Bernsteinsäure .....	1·62	—	»
Harnstoff .....	1·61	+0·125	»
Methyloxalat .....	1·43	—	»
Neurodin .....	1·55	—0·06	»
Guanidin, salzsaures .....	1·54	0·10	Keine deutliche Prismenkante
Guanidinderhodanat .....	1·63	0·005	»
» nitrat .....	1·605	+0·205 ↗	Gerade Auslöschung



» carbonat .....	1·62	1·625	—	0·005	Keine deutliche Prismenkante » » Gerade Auslöschung
Thermodin .....	1·54	1·69	—	0·15	
Diplatosaminsulfat .....	1·655	1·615	1·605	—	
<b>Aromatische Reihe.</b>					
<b>Kohlenwasserstoffe.</b>					
Diphenyl .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
<b>Nitro- und Amidoderivate.</b>					
Dinitrotoluol .....	1·43	1·95 ↗	—	—0·52 ↗	Gerade Auslöschung
Anilin, salzsaures .....	1·56	1·57	1·60	—	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 42°
Jodanilin .....	1·66	1·60	—	+0·06	Gerade Auslöschung
Diphenylamin .....	1·605	1·66	—	—0·055	» (?)
» , salzsaures ...	1·62	1·63	—	—0·01	»
Antifebrin .....	1·63	1·53	1·51	—	»
Cumidin .....	1·62	1·95 ↗	—	—0·33 ↗	»
<b>Phenole.</b>					
Carbolsäure .....	1·61	1·65	—	0·04	Leicht zerfließlich
Amidophenol, para .....	1·58	1·66	—	0·08	Keine deutliche Prismenkante
» , salzsaures ...	1·72	1·545	—	+0·175	Gerade Auslöschung
Phenoljodid .....	1·75	1·95	—	0·20 ↗	Keine deutliche Prismenkante

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Pikrinsäure .....	1.56 ↗	1.75	1.95 ↗	—	Liefert mit den Indikatoren 1.56 bis 1.75 Verbindungen
Phenacetin .....	1.54	1.58	1.59	—	Gerade Auslöschung
Diamidophenol, salzsaures ...	1.57	1.95 ↗	—	0.38 ↗	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 41°
Pikraminsäure .....	1.54	1.95 ↗	1.505	—	Gerade Auslöschung
Kresol .....	—	—	—	—	Keine deutliche Prismenkante
Thymol .....	1.52	1.54	—	0.02	Gerade Auslöschung
β-Naphthol .....	1.56	1.69	—	—0.13	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 44°
Nitroso-β-Naphthol .....	1.75	1.95 ↗	—	0.20 ↗	Keine deutliche Prismenkante
Nerolin .....	1.58	1.74	—	0.16	Unbrauchbar für diese Methode
Veratrol .....	—	—	—	—	» » » »
Guajakol .....	—	—	—	—	» » » »
Resorcin .....	1.62	1.60	—	+0.02	Gerade Auslöschung
Pyrogallussäure .....	1.72	1.49	—	+0.23	» »
Asaron .....	1.515	1.74	—	0.225	Keine deutliche Prismenkante
Apiol .....	1.58 (?)	1.73 (?)	—	0.25 (?)	Sehr leicht löslich
<b>Alkohole.</b>					
Styron .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Malachitgrün .....	—	—	—	—	» » » »

Säuren.						
Benzoessäure .....	1·62	1·645	—	—	—	Gerade Auslöschung —0·025
Hippursäure .....	1·60	1·67	—	—	—	» —0·07
Styracinsäure .....	1·95 ↗	1·95 ↗	—	—	—	» sehr leicht löslich
Salicylsäure .....	1·55	1·75	—	—	—	Schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 28° 0·20
Anissäure .....	1·48	1·575	—	—	—	Gerade Auslöschung —0·095
Indigotinsäure .....	—	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode —
Cumarinsäure .....	1·56	1·95 ↗	—	—	—	Gerade Auslöschung —0·39
Gallussäure .....	1·49	1·69	—	—	—	» —0·20
Opiansäure .....	1·51	1·66	—	—	—	» —0·15
Meconsäure .....	1·665	1·39	—	—	—	» +0·275
Santoninsäure .....	1·62	1·61	—	—	—	» +0·01
Embellicumsäure .....	1·64	1·69	—	—	—	» —0·05
Aldehyde und Ketone.						
Amarin .....	—	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Phloretin .....	1·515	1·95 ↗	—	—	—	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 41° 0·435
Campherarten, Kohlenwasserstoffe (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ).						
Menthol .....	—	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Terpinhydrat .....	—	—	—	—	—	» » »
Terpentindichlorhydrat .....	—	—	—	—	—	» » »

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Glykoside.					
Arbutin . . . . .	1.58	1.55	—	+0.03	Gerade Auslöschung
Cyclamin . . . . .	1.52	1.54	—	0.02	Keine deutliche Prismenkante
Bitterstoffe.					
Quassin . . . . .	1.57	1.59	1.62	—	» » » »
Elaterin . . . . .	1.57	1.56	—	+0.01	Gerade Auslöschung
Kosin . . . . .	1.49	1.715	—	—0.225	» » » »
Artemisin . . . . .	1.615	1.57	—	+0.045	» » » »
Farbstoffe.					
Hämatoxylin . . . . .	1.69	1.64	—	+0.05	» » » »
Curcumin . . . . .	1.52	1.95 ↗	—	—0.43 ↗	» » » »
Alkaloide. <sup>1</sup>					
Pyridingruppe.					
Pilocarpin, borsaures . . . . .	1.51	1.52	—	—0.01	» » » »
» hydrobrom. . . . .	1.63	1.55	1.535	—	» » » »
» hydrochlor. . . . .	1.61	1.535	—	+0.075	» » » »





	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Apoatropinsulfat .....	1.63	1.555	—	+0.075	Gerade Auslöschung
Homatropin .....	1.56	1.62	—	—0.06	»
» hydrobrom .....	1.615	1.645	—	—0.03	»
» hydrochlor .....	1.60	1.61	—	—0.01	»
» salicyl .....	1.625	1.57	1.56	—	»
» sulfat .....	1.60	1.57	—	+0.03	»
Daturin .....	1.56	1.57	—	—0.01	»
» sulfat .....	1.565	1.545	—	+0.02	»
Hyoscyaminhydrochlor .....	1.575	1.61	—	0.035	Keine deutliche Prismenkante
» hydrobrom .....	1.63	1.61	—	+0.02	Gerade Auslöschung
» hydrojod .....	1.61	1.615	—	0.005	Keine deutliche Prismenkante
» sulfat .....	1.55	1.57	—	—0.02	Gerade Auslöschung
» salicyl .....	1.54	1.63	—	0.09	Keine deutliche Prismenkante
Atroscinhydrobrom .....	1.60	1.61	—	0.01	»
Duboisin .....	1.57	1.555	—	+0.015	Gerade Auslöschung
Hyoscinhydrochlor .....	1.61	1.56	—	+0.05	»
» hydrobrom .....	1.605	1.555	—	+0.05	»
» hydrojod .....	1.60	1.61	1.64	—	»
» sulfat .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Cocaintartrat .....	1.52	1.56	—	—0.04	Gerade Auslöschung
Sparteinhydrochlor .....	1.56	1.575	—	0.015	Keine deutliche Prismenkante
» hydrojod .....	1.665	1.645	—	+0.02	Gerade Auslöschung

» sulfat .....	1·535	1·52	—	+0·015	Gerade Auslöschung
Oxysparteïn .....	1·615	1·67	—	0·055	Keine deutliche Prismenkante
Cytisin .....	1·73	1·64	—	0·09	» » »
» hydrochlor .....	1·69	1·65	1·60	—	Gerade Auslöschung
<b>Chinolingruppe.</b>					
Cinchoninhydrochlor .....	1·655	1·60	—	+0·055	» » »
» nitrat .....	1·555	1·64	—	—0·085	» » »
Chinintartrat .....	1·67	1·61	—	+0·06	» » »
» salicyl .....	1·705	1·62	—	+0·085	» » »
» succin .....	1·675	1·63	—	+0·045	» » »
» sulphophenyl .....	1·615	—	—	—	» » »
» stearin .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» (Chinasäure) .....	1·55	1·56	—	—0·01	Gerade Auslöschung
Cinchonidintartrat .....	1·58	1·56	—	+0·02	» » »
Strychninjodid .....	1·66	1·69	—	—0·03	» » »
» nitrat .....	1·62	1·67	—	—0·05	» » »
» salicyl .....	1·72	1·69	—	+0·03	» » »
<b>Isochinolingruppe.</b>					
Narceinhydrochlor .....	1·57	1·55	1·59	—	» » »
» sulfat .....	1·545	1·64	—	—0·095	» » »
» meconic .....	1·53	1·69	—	0·16	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 23°
Morphinhydrochlor .....	1·545	1·59	—	—0·045	Gerade Auslöschung

	Brechungsindices		Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Morphinhydrobrom .....	1.57	1.63	—0.06	Gerade Auslöschung
» sulfat .....	1.545	1.64	—0.095	»
» tartrat .....	1.54	1.64	—0.10	»
Apomorphinhydrochlor .....	1.69	1.66	+0.03	»
Hydrocotarnin .....	1.75 ↗	1.95 ↗	—	Unbrauchbar für diese Methode
Codeinhydrochlor .....	1.55	1.62	—0.07	Gerade Auslöschung
» hydrobrom .....	1.55	1.65	—0.10	»
» sulfat .....	1.545	1.62	—0.075	»
» phosphat .....	1.63	1.65	—0.02	»
» salicyl .....	1.62	1.645	—0.025	»
Thebaintartrat .....	1.59	1.62	—0.03	»
Hydrastinbitartrat .....	1.58	1.54	+0.04	»
Hydrohydrastinhydrochlor ..	1.535	1.63	—0.095	»
Oxyhydrastinin .....	—	—	—	Beide zwischen 1.69 bis 1.71, sehr leicht löslich
Berberincarbon .....	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» hydrochlor .....	1.50	1.95	—0.45	Gerade Auslöschung
» sulfat .....	1.50	1.59	—0.09	»
Carpain .....	1.51	1.52	—0.01	»
Oxyacanthin .....	1.69	1.62	+0.07	»
» sulfat .....	1.63	1.57	+0.06	»



Alkaloide von unbekanntem Bau.					
Ergotin . . . . .	1.58	1.59	—	0.01	Sehr schwer zu bestimmen
Colchicin . . . . .	1.63	1.65	—	0.02	» » » »
Aconitinhydrochlor . . . . .	1.58	1.56	—	+0.02	Gerade Auslöschung
» hydrobrom . . . . .	1.61	1.55	1.545	—	» » » »
» nitrat . . . . .	1.54	1.61	—	0.07	Keine deutliche Prismenkante
» arseniat . . . . .	1.605	1.60	—	+0.005	Gerade Auslöschung
» phosphat . . . . .	1.60	1.555	—	+0.045	» » » »
» sulfat . . . . .	1.54	1.55	—	—0.01	» » » »
» salicyl . . . . .	1.53	1.56	—	0.03	Keine deutliche Prismenkante
Anagyrinhydrobrom . . . . .	1.66	1.67	—	0.01	» » » »
Anhaloninhydrochlor . . . . .	1.60	1.615	—	—0.015	Gerade Auslöschung
Cephälinhydrochlor . . . . .	1.61	—	—	—	» » » »
Ditain . . . . .	1.65	1.615	—	+0.035	» » » »
Pellotin . . . . .	1.66	1.67	—	0.01	Keine deutliche Prismenkante
Gelseminin . . . . .	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» hydrochlor . . . . .	1.63	1.62	1.645	—	Gerade Auslöschung
» hydrobrom . . . . .	1.65	1.675	—	—0.025	» » » »
Quebrachin . . . . .	1.545	1.67	—	—0.125	» » » »
Emetinhydrochlor . . . . .	1.57	1.565	—	+0.005	» » » »
Bulbocapnin . . . . .	1.625	1.75	—	—0.125	» » » »
» hydrochlor . . . . .	1.68	1.32	—	+0.36	» » » »
Mescalinsulfat . . . . .	1.575	1.59	1.605	—	» » » »

	Brechungsindices			Differenz	Bemerkungen, Auslöschung, Auslöschungswinkel
Physostygmihydrochlor.....	1.55	1.56	—	0.01	Keine deutliche Prismenkante
» hydrobrom.....	1.64	1.625	—	+0.015	Gerade Auslöschung
» salicyl.....	1.56	1.66	—	-0.10	»
Conessin.....	1.56	1.615	—	0.055	Keine deutliche Prismenkante
Sabadin.....	—	—	—	—	Beide zwischen 1.52 und 1.53
» hydrochlor.....	1.54	1.56	—	0.02	Keine deutliche Prismenkante
» sulfat.....	1.54	—	—	—	—
» nitrat.....	1.545	1.56	—	0.015	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 29°
Sabadinin.....	1.55	1.53	—	+0.02	Gerade Auslöschung
» hydrochlor.....	1.57	1.595	—	0.025	Keine deutliche Prismenkante
» bisulfat.....	1.575	1.56	1.555	—	Gerade Auslöschung
Coffein hydrochlor.....	1.565	1.66	—	-0.095	»
» hydrobrom.....	1.70	1.55	—	+0.15	»
» sulfat.....	1.595	1.61	—	0.015	Keine deutliche Prismenkante
Theobromin hydrochlor.....	1.75	1.72	—	+0.03	Gerade Auslöschung
» salicyl.....	1.42	1.74	—	-0.32	»

Basen mit 1 N und 2 N.					
Pseudopelletierinhydrochlor .	1·62	1·56	—	+0·06	Gerade Auslöschung
» sulfat.....	1·55	1·545	—	+0·005	Schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 20°
Arecolinhydrochlor .....	1·45	1·545	—	—0·095	Gerade Auslöschung
» hydrobrom .....	1·57	1·62	—	—0·05	»
Pyridinsulfat.....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
» nitrat.....	1·47	1·68	—	—0·21	Gerade Auslöschung
» citrat.....	1·545	1·62	—	—0·075	»
Indol.....	1·53 ?	1·69 ?	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Chinolinhydrochinon .....	1·555	1·95 ↗	—	—0·395 ↗	Gerade Auslöschung
Cyanin .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode
Carbazol .....	1·60	1·75	—	0·15	Keine deutliche Prismenkante
Phenylendiamin, meta .....	1·95 ↗	1·565	—	+0·385	Gerade Auslöschung
Chrysoidin .....	1·95 ↗	1·68	—	+0·27 ↗	»
Vasicintartrat .....	1·475	1·67	—	—0·195	»
Kamalin .....	—	—	—	—	Unbrauchbar für diese Methode

102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------



# Über die beim Alkylersatz im Äthylmalonat entstehenden Nebenprodukte

von

**Dr. Telemachos Komnenos,**

*Privatdozent der Chemie.*

Aus dem Dambergi'schen chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der  
Universität in Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> bewies ich, daß bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Äthylmalonat und nachherigem Zusatz von Jod nicht der Acetylentetracarbonsäure-äthylester  $(C_2H_5OOC)_2CH-CH(COOC_2H_5)_2$ , sondern der Methyl-ester  $(CH_3OOC)_2CH-CH(COOCH_3)_2$  entsteht, welcher identisch ist mit dem von Walker<sup>2</sup> aus Natriummethylat, Methylmalonat und Jod dargestellten.

Wie ich in meiner ersten Abhandlung beschrieb, bildet sich bei der oben erwähnten Einwirkung außer dem Acetylen-tetracarbonsäuremethylester noch ein ölförmiges Produkt, welches ich für seine weitere Untersuchung aufbewahrte. Dieses ölförmige Produkt, zirka 35 g, wurde schon nach wenigen Tagen teilweise fest und durch einfaches Abgießen in der Kälte und zwölfstündiges Abtropfen trennte ich so weit wie möglich das Öl von der am Boden des Gefäßes festhaltenden krystallinischen Masse.

Untersuchung des festen Teils. Nach dem Abtropfen des Öls wurde die krystallinische Masse auf eine poröse Tonplatte gedrückt und zirka 3 Tage lang unter dem Exsikkator gelassen. Die anfangs stark gelbliche, honigartige Masse wurde

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 111 (1910).

<sup>2</sup> Soc., 67, 770.

nach dieser Zeit fast ganz weiß und schmolz bei 97 bis 98°. Zur Reinigung wurde das Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und resultierten so zirka 5 g kleine diamantglänzende, warzenförmige Kryställchen, welche bei 105 bis 108° schmolzen und unter dem Mikroskop aus sargdeckelförmigen Prismen bestanden. Die Mutterlauge dieser Krystallisationen wurde beiseite gestellt und, wie unten angegeben, weiter untersucht.

- a) 0·2002 g der Substanz lieferten 0·3415 g CO<sub>2</sub> und 0·0967 g H<sub>2</sub>O.  
 b) 0·2300 g der Substanz lieferten 0·3893 g CO<sub>2</sub> und 0·1135 g H<sub>2</sub>O.

	Prozentische Zusammensetzung		Berechnet für
	a	b	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>
C .....	46·54 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	46·12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	46·55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H .....	5·36	5·48	5·17
O .....	48·10	48·40	48·28
	100·00	100·00	100·00

0·2580 g der Substanz, in 12·832 g absoluten Alkohols gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·092°.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>
Molekulargewicht . . .	255	232

0·461 g der Substanz wurden mit 20 cm<sup>3</sup> normaler alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und mit Phenolphthalein als Indikator der Überschuß des Alkalis durch normale Salzsäure zurücktitriert. Es wurden dazu 14·5 cm<sup>3</sup> Säure verwendet und mithin 5·5 cm<sup>3</sup> normaler Kalilauge zur Verseifung des Esters verbraucht.

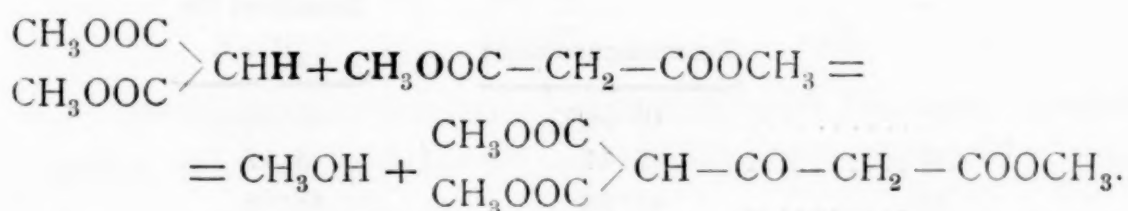
	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> (Basität III)
Verseifungszahl . . . . .	704	724

0·6155 g der Substanz, nach mehrstündigem Erhitzen bei 100°, haben gar nicht an Gewicht verloren; mithin enthält die Substanz kein Krystallwasser.

Mit Phenylhydrazin konnte ich ein Hydrazon erhalten, d. h. es bildeten sich am folgenden Tage einige Kryställchen, welche bei  $125^{\circ}$  schmolzen. Ein anderer Teil der ursprünglichen Substanz wurde verseift, dann mit Salzsäure bis zur Trockne verdampft und mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug hinterließ eine Säure,<sup>1</sup> welche bei  $151^{\circ}$  schmolz und sofort reichlich Gas entwickelte.

Aus allen diesen Ergebnissen geht hervor, daß die bei  $105$  bis  $108^{\circ}$  schmelzende Substanz die Formel  $C_9H_{12}O_7$  besitzt, daß sie der Ester einer dreibasischen Säure ist und daß sie folglich auch eine Ketongruppe enthalten muß. Da sie aber aus dem Ölprodukte der Darstellung von  $(CH_3OOC)_2CH-CH(COOCH_3)_2$  aus  $CH_3ONa$  und Methylmalonat<sup>2</sup> stammt, wird sie jedenfalls in einem engen Verhältnis zu diesem Körper stehen. Die Formel des Methylmalonats ist  $C_5H_8O_4$  und verdoppelt  $C_{10}H_{16}O_8$ ; wenn man von dieser zweiten Formel die oben gefundene abzieht, so erhält man als Differenz  $CH_4O$ , d. h. von 2 Molekülen Malonsäuremethylester spaltet sich 1 Molekül Methylalkohol und bildet sich der Körper  $C_9H_{12}O_7$  nach der Gleichung  $2C_5H_8O_4 = C_9H_{12}O_7 + CH_4O$ .

Nun fragt sich: Wie ist diese Methylalkoholabspaltung geschehen? Dieselbe kann nur so stattgefunden haben, indem das ein Wasserstoffatom der  $>CH_2$ -Gruppe des einen Moleküls  $CH_2(COOCH_3)_2$  mit einer, gleichviel welchen,  $-OCH_3$ -Gruppe des anderen Moleküls als Methylalkohol ausgetreten ist. Der Vorgang ist also nur so denkbar:



Der auf diese Weise gebildete Körper kann also nur der  $\alpha,\gamma,\gamma$ -Acetontricarbonsäuremethylester sein, welcher unbekannt ist.

<sup>1</sup> Von dieser Säure  $0.182\text{ g}$  in Wasser gelöst, brauchten zur Neutralisation  $2.3\text{ cm}^3$  normaler Kalilauge, das entspricht einer Säurezahl 707, welche mit der Verseifungszahl des Esters gut stimmt und beweist, daß bei der Verseifung und nach dieser die zugrunde liegende Säure unzersetzt geblieben ist.

<sup>2</sup> Gebildet aus dem Äthylmalonat (siehe meine frühere Abhandlung).



Der Äthylester, dargestellt von Willstätter<sup>1</sup> durch Einwirkung von Natrium auf Malonsäureäthylester bei 70 bis 90°, ist ein bei 182 bis 183° siedendes Öl; das Kaliumsalz krystallisiert in Prismen, das Kupfersalz in Nadeln, welche bei 83 bis 85° schmelzen, und die alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. Alle diese Eigenschaften besitzt mein Körper  $C_9H_{12}O_7$  nicht und ich glaube nicht, daß man den Unterschied auf die Anwesenheit der  $CH_3$ -Gruppen statt der im Willstätter'schen Körper befindlichen  $C_2H_5$ -Gruppen zurückführen muß. Man könnte eher annehmen, daß hier vielleicht eine Isomerie vorliegt, welche durch die Enolform desselben Körpers zu erklären ist.

Die Mutterlaugen der Krystallisationen von Acetontricarbonsäuremethylester  $C_9H_{12}O_7$  wurden vereinigt, durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zum kleinen Volumen gebracht und der Krystallisation überlassen. Nach 2 Tagen haben sich einige Krystalle ausgeschieden, gleichzeitig bemerkte ich aber, daß der größte Teil sich ölförmig ausscheidet. Nun trennte ich die ausgeschiedenen Krystalle, reinigte sie durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol und erhielt so zirka 0.9 g eines bei 120° schmelzenden Krystallpulvers, welches unter dem Mikroskop aus länglichen Tafeln und länglichen Prismen bestand und welches sich aus der Elementaranalyse als gleichzusammengesetzt mit dem  $C_9H_{12}O_7$  erwies, denn 0.201 g desselben lieferten 0.3432 g  $CO_2$  und 0.098 g  $H_2O$ .

	Zusammensetzung	Berechnet für $C_9H_{12}O_7$
C .....	46.56%	46.55%
H .....	5.41	5.17
O .....	48.03	48.28

Die Menge der Substanz erlaubte keine weiteren Versuche. Freilich liegt im Schmelzpunkt und in der Krystallform ein ziemlicher Unterschied, welcher wohl auf eine Isomerie der Enolform des Acetontricarbonsäureesters  $(CH_3OOC)_2CH-C(OH)=CH-COOCH_3$  zurückzuführen ist.

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 32, 1273, 1277.



Die Mutterlaugen der obigen Krystallisationen wurden vereinigt und auf dem Wasserbade so weit eingedampft, daß bloß ein Öl hinterblieb. Dieses Öl, eine Woche lang unter dem Exsikkatorium gelassen, erstarrte zu einer harten Krystallmasse, welche an der Luft wieder feucht wurde. Umkrystallisieren dieser Masse war nicht möglich, denn beim Erkalten seiner in der Wärme übersättigten Lösungen schieden sich Öltropfen und keine Krystalle aus. In kochendem Wasser gelöst, bildeten sich nach 3 Tagen weiße Krystalle; dabei ist aber zu bemerken, daß die Flüssigkeit gleich nach dem Erkalten trüb wurde und sich ölige Tropfen ausschieden, welche nachher zu runden gelblichen Krystallmassen erstarrten und bei  $75^{\circ}$  schmolzen (ganz klar bei  $105^{\circ}$ ); bei  $210^{\circ}$  fing eine Gasentwicklung an. Diese Krystalle, in Benzol gelöst durch Zusatz von Petroläther, schieden sich nach 3 bis 4 Tagen als eine amorphe, sich fettig fühlende, weiße, krystallinische Kruste ab, welche bei  $75^{\circ}$  schmolz (klar bei  $85^{\circ}$ ) und unter dem Mikroskop rundliche amorphe Massen und nur wenige Prismen zeigte. Ich erhielt so zirka 5 g von dieser Substanz, welche, wie folgt, untersucht wurde.

0.2347 g der Substanz lieferten 0.4082 g  $\text{CO}_2$  und 0.1177 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$
C .....	47.43%	47.36%
H .....	5.57	5.26
O .....	47.00	47.38
	100.00	100.0

0.4035 g der Substanz, in  $10.9365 \text{ cm}^3$  absoluten Alkohols gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um  $0.140^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$
Molekulargewicht ...	308.5	304

0.4415 g der Substanz, mit  $20 \text{ cm}^3$  normaler Kalilauge verseift, wurden durch  $15.8 \text{ cm}^3$  normaler Salzsäure neutralisiert, d. h. es wurden  $4.2 \text{ cm}^3$  normaler Kalilauge zur Verseifung des Esters verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_9$ (Basität III)
Verseifungszahl.....	532	552

Mit Phenylhydrazin gibt die Verbindung sogleich nach dem Erkalten einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop schön gruppierte, feine Nadeln darstellt, die bei 108 bis 110° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen und bei 170° lebhaft Gas entwickeln; folglich enthält die Verbindung CO-Gruppen.

Salze. 1 g der Substanz wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Es bildete sich sofort nach dem Erwärmen das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz in glänzenden Wärcchen, welche unter dem Mikroskop große prismatische Krystalle darstellten. Dieses wurde filtriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und unter dem Exsikkator getrocknet.

Kaliumsalz. 0.4589 g des unter dem Exsikkator getrockneten Salzes gaben beim Erwärmen auf 110° 0.0212 g ab und der Rückstand, mit Schwefelsäure geglüht, hinterließ 0.320 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0.1434 g K.

	Zusammensetzung	Berechnet für $C_9H_7O_9K_3 + H_2O$
K .....	31.24%	31.1%
H <sub>2</sub> O .....	4.61	4.3

Kupfersalz. Ein Teil des Kaliumsalzes wurde in Wasser gelöst und durch Kupfersulfatlösung das sehr unlösliche Kupfersalz gefällt. 0.4264 g des an der Luft und unter dem Exsikkator getrockneten Kupfersalzes gaben beim Erwärmen auf 110° 0.0407 g ab und der Rückstand hinterließ beim Glühen 0.1795 g CuO, entsprechend 0.145 g Cu.

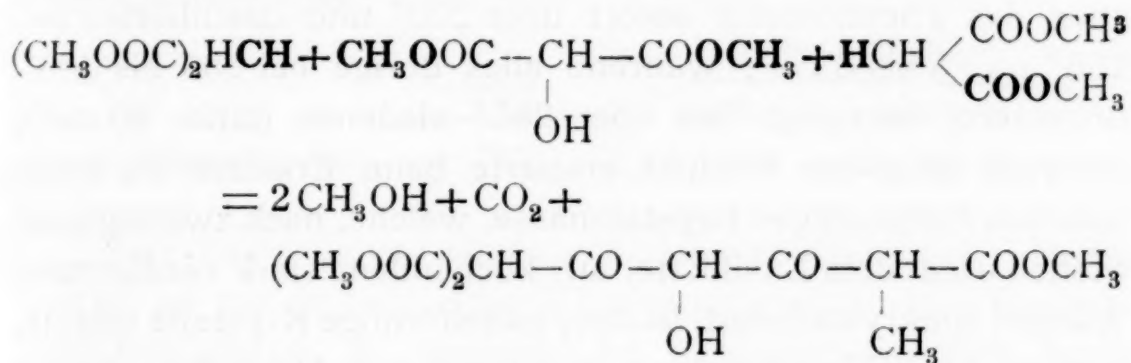
	Zusammensetzung	Berechnet für $(C_9H_7O_9)_2Cu_2 + 3Cu(OH)_2 + 6H_2O$
Cu .....	37.69%	37.87%
H <sub>2</sub> O .....	9.61	9.73

Aus allen diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß diese Substanz  $C_{12}H_{16}O_9$  der Methylester einer tribasischen

Ketonsäure ist, deren Formel nach Ersatz der drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch H die folgende ist:  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_9$ , d. h.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3(\text{COOH})_3$ , und die drei Sauerstoffatome bilden ganz oder zum Teil die Carboxylgruppen, welche ja durch die Hydrazondarstellung konstatiert wurden.

Die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$  kann nur aus 2 Molekülen Methylmalonat und 1 Molekül Methyltartronat<sup>1</sup> entstanden sein, und zwar durch Abspaltung von 2 Molekülen  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 1 Molekül  $\text{CO}_2$  nach der Gleichung  $2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9 + 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$ .

Aber auf welche Weise hat die Kondensation stattgefunden? Es gibt genügende Anhaltspunkte, um auch darüber eine Erklärung zu geben, da der gebildete Ester einer dreibasischen Säure gehören muß, nämlich



und der so gebildete Körper wäre ein  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxy- $\alpha\alpha\alpha$ -Acetylacetontricarbonsäuremethylester.

Freilich gibt es bei dieser Kombination auch andere Isomeriefälle in der Stellung der Gruppen OH und  $\text{CH}_3$ ; dies ist aber nach meiner Ansicht die wahrscheinlichste. Ich hoffe übrigens, über diesen Körper künftig weiteres berichten zu können.

Aus dem Filtrat der Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$  werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade wieder Öltropfen ausgeschieden; nun wurde vorsichtig so viel warmes Wasser zugesetzt, daß sich diese Öltropfen eben lösten. Nach 2 Tagen schieden sich gelblichweiße Krystallmassen aus, welche, wie

<sup>1</sup> Die Bildung dieses Körpers ist sehr leicht denkbar, wenn man bedenkt, daß er aus Natriummethylmalonat, Jod und Wasser leicht darstellbar ist.



oben aus der Benzollösung durch Petroläther gefällt, noch zirka 2 g desselben Produktes  $C_{12}H_{16}O_9$  lieferten.

Das neue Filtrat wurde nun auf dem Wasserbade ganz abgedampft und das Öl samt dem nach mehreren Tagen unter dem Exsikkator abgeschiedenen festen Produkte wurde auf eine Tonplatte gedrückt. Ich erhielt so zirka 2 g einer gelblich-weißen Krystallmasse, welche bei  $75^\circ$  schmolz und folglich aus demselben Ester  $C_{12}H_{16}O_9$  bestand.

### Untersuchung des ölförmigen Teils.

Dieses wie oben isolierte Öl betrug zirka 40 g und wurde in Benzol gelöst, die Lösung in Fraktionskolben gebracht und destilliert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels stieg das Thermometer sofort über  $200^\circ$  und destillierten bei  $285^\circ$  nur 5 bis 6  $cm^3$ , während alles übrige bei  $285$  bis  $300^\circ$  unzersetzt überging. Das über  $285^\circ$  siedende (zirka 40  $cm^3$ ), schwach gelbliche Produkt erstarrte beim Erkalten zu einer weichen butterartigen Krystallmasse, welche, nach zweitägigem Stehen unter dem Exsikkator aus kochendem, stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, leichte, nadelförmige Krystalle bildete, welche bei  $97^\circ$  schmolzen und unter dem Mikroskop dünne, ganz reine Nadeln und keine Prismen zeigten. Diese Krystalle wurden nun abfiltriert, ausgezogen, mit wenig Wasser gewaschen, dann getrocknet und zum zweiten Male aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildeten sie feine, leichte, seidenglänzende Nadeln, welche dem Chininsulfat ganz ähnlich aussehen, neutral reagieren und bei  $95^\circ$  schmelzen. Es resultierten so 5 g des reinen Produktes, welches, wie folgt, untersucht wurde.

a) 0.2378 g der Substanz lieferten 0.4034 g  $CO_2$  und 0.1145 g  $H_2O$ .

b) 0.1850 g der Substanz lieferten 0.3152 g  $CO_2$  und 0.0890 g  $H_2O$ .

	Prozentische Zusammensetzung		Berechnet für $C_9H_{12}O_7$
	a	b	
C .....	46.260/0	46.460/0	46.550/0
H .....	5.26	5.08	5.17
O .....	48.48	48.46	48.28
	100.00	100.00	100.00



0·2495 g der Substanz, in 9·735 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt derselben um 0·135°.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_7$
Molekulargewicht ...	223	232

0·4891 g der Substanz, nach tagelangem Erhitzen bei 100°, wurden nicht um ein Milligramm leichter, folglich ist kein Krystallwasser enthalten.

0·5911 g der Substanz wurden in 20  $cm^3$  normaler, alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und mit Phenolphthalein als Indikator durch 11·64  $cm^3$  normaler Salzsäure zurücktitriert, brauchten also zur Verseifung 8·36  $cm^3$  normaler Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_7$	
		Basität III	Basität IV
Verseifungszahl ...	792	724	965

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß diese Substanz  $C_9H_{12}O_7$  isomer ist mit dem am Anfang beschriebenen Acetontricarbonsäuremethylester, er unterscheidet sich aber von ihm durch seine Krystallform sowie durch seinen Schmelzpunkt.

Um diese Isomerie weiter verfolgen zu können, stellte ich das Kalium- und Kupfersalz dieser Verbindung dar. Zu diesem Zwecke verseifte ich zirka 1 g der Substanz in warmem, absolutem Alkohol, gelöst mit alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sich das Kaliumsalz sofort als unlöslich in Alkohol in Form glänzender, krystallischer Masse auf der Wandung des Gefäßes abschied. Es wurde filtriert, durch absoluten Alkohol gut ausgewaschen und in der Luft getrocknet.

0·1788 g des so dargestellten Kaliumsalzes<sup>1</sup> wurden beim Erwärmen auf 110° um 0·0042 g leichter und der Rückstand, mit Schwefelsäure geglüht, hinterließ 0·1472 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0·066 g K.

<sup>1</sup> Unter dem Mikroskop stellte es große tafelförmige Krystalle und nur wenige kleine prismatische Nadeln dar.

	Zusammensetzung	Berechnet für $C_6H_3O_7K_3 + \frac{1}{2}H_2O$
K .....	37·80%	38·46%
H <sub>2</sub> O .....	2·56	2·79

Ein Teil des wie oben dargestellten Kaliumsalzes wurde in Wasser gelöst, durch Kupfersulfatlösung gefällt und das gebildete Kupfersalz<sup>1</sup> nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter dem Exsikkator analysiert.

0·2740 g des Kupfersalzes, auf 110° erwärmt, wurden um 0·034 g leichter und geglüht hinterlassen sie 0·1001 g CuO, entsprechend 0·0798 g Cu.

	Zusammensetzung	Berechnet für $(C_6H_3O_7)_2Cu_3 + 4H_2O$
Cu .....	33·25%	33·57%
H <sub>2</sub> O .....	12·78	12·79

Ein anderer Teil des Kaliumsalzes wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure in kleinem Überschuß versetzt, dann auf dem Wasserbade getrocknet und der Rückstand mit Äther extrahiert. Es hinterblieb nach Verdampfen des Äthers ein öliger Rückstand, welcher den nächsten Tag zu einer scheinbar amorphen, weißen Masse halb erstarrte. Nach dem Trocknen auf einem Tontellerstück bildete er eine klebrige, sehr hygroskopische Masse,<sup>2</sup> welche bei 125°, ohne vorher zu schmelzen, lebhaft Gasentwicklung zeigte.

Ein anderer Teil des Esters, mit Phenylhydrazin behandelt, lieferte ein Hydrazon, welches bei 117 bis 120° schmilzt und bei 135° reichlich Gas entwickelte. Dieses Hydrazon zeigt unter dem Mikroskop prismatische Nadeln und Tafeln. Die Isomerie dieses Körpers mit dem zuerst beschriebenen  $C_9H_{12}O_7$  wurde auch folgenderweise bewiesen: Zirka gleiche Teile von beiden

<sup>1</sup> Dieses, warm gefällt, zeigte unter dem Mikroskop kleine grünliche, prismatische Kryställchen, kalt runde, grünliche, befleckte Körperchen, welche Eiterkörperchen täuschend ähnlich sehen.

<sup>2</sup> Von dieser Säure brauchten 0·0437 g nach dem Trocknen im Exsikkator zur Neutralisation 6·3 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler Kalilauge, d. h. es wurde gefunden die Säurezahl 784, welche mit der gefundenen (792) Verseifungszahl gut stimmt und beweist, daß bei der Verseifung und dem Freimachen der Säure dieselbe unzersetzt geblieben ist.

Substanzen schmolzen nach gehörigem Mischen bei  $87^\circ$ , d. h. der Schmelzpunkt wurde um  $8^\circ$  niedriger als der des leichter schmelzbaren Körpers.

Die Mutterlaugen der obigen Krystallisationen wurden auf dem Wasserbad eingengt; ich konnte aber so keine weiteren Krystalle erhalten, vielmehr bildete sich am Boden der Schale eine Ölschicht, welche auch bei zweitägigem Aufbewahren nicht fest wurde. Nun dampfte ich das Wasser ganz ab und das hinterbliebene Öl ließ ich unter dem Exsikkator 8 Tage lang stehen. Es wurde teilweise fest, die Krystalle wurden auf ein trockenes Filter gebracht und aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so zirka 1 g kleine nadelförmige Krystalle, welche bei  $125^\circ$  schmolzen, unter dem Mikroskope große nadelförmige, befleckte Stücke sowie kleine prismatische Nadeln bildeten und folgenderweise untersucht wurden.

0.2147 g der Substanz lieferten 0.3632 g  $\text{CO}_2$  und 0.1128 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$
C .....	46.13%	45.80%
H .....	5.85	5.36
O .....	48.02	48.84
	100.0	100.0

0.1402 g der Substanz, gelöst in 11.7698 g absolutem Alkohol, erhöhten den Siedepunkt desselben um  $0.05^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$
Molekulargewicht ...	278	262

0.427 g der Substanz, mit 20  $\text{cm}^3$  norm. alkoholischen Kalilauge verseift, forderten zur Neutralisation 13.8  $\text{cm}^3$  normaler Salzsäure, mithin wurden zur Verseifung 6.2  $\text{cm}^3$  normaler Kalilauge verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (Basität IV)
Verseifungszahl ...	815	854



Aus diesen Ergebnissen folgt, daß diese Substanz die Formel  $C_{10}H_{14}O_8$  hat und der Ester einer vierbasischen Säure ist, folglich identisch ist mit dem aus denselben Materialien von mir dargestellten Acetylentetracarbonsäuremethylester  $\begin{matrix} CH_3OOC \\ CH_3OOC \end{matrix} > CH-CH < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$ , nur sein Schmelzpunkt ( $125^\circ$ ) stimmt nicht gut mit dem von jenem ( $135^\circ$ ); das ist aber nach meiner Ansicht auf die Tatsache zurückzuführen, daß der bei  $125^\circ$  schmelzende nicht genügend rein ist,<sup>1</sup> wie übrigens auch aus obigen Analysenzahlen ersichtlich ist.

Die Mutterlaugen des bei  $125^\circ$  schmelzenden Acetylentetracarbonsäureesters wurden mit dem ersten ölförmigen Filtrat bis zur Ölkonsistenz eingedampft und nach 3 bis 4 Tagen erstarrte sie zu einer butterartigen Masse, die aus keinem Lösungsmittel krystallisierbar war, da bei allen statt Krystalle immer ein Öl ausschied. Es wurde also die ganze Masse auf trockene, sehr saubere Tonteller gestrichen, um so die Krystalle von dem Öl zu trennen, unter dem Exsikkator mehrere Tage gelassen, dann die Krystalle mit einer Spatel gesammelt. Diese wurden nachher zweimal aus warmem Wasser umkrystallisiert und bildeten kleine Nadeln, welche bei  $85$  bis  $87^\circ$  schmolzen und unter dem Mikroskop große befleckte Nadelstücke und prismatische Krystalle zeigten.

0.1876 g der Substanz lieferten 0.3200 g  $CO_2$  und 0.0860 g  $H_2O$ .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{11}$
C .....	46.52%	46.41%
H .....	5.09	4.97
O .....	48.39	48.62
	100.00	100.00

<sup>1</sup> In meiner früheren Abhandlung erwähnte ich, daß auch der Acetylentetracarbonsäuremethylester, wenn er nicht genügend rein ist, viel niedriger schmilzt.



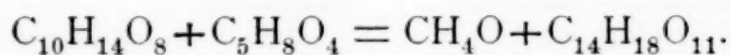
0.1634 g der Substanz, in 8.6066 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0.067°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{11}$
Molekulargewicht . . .	331.5	362

0.310 g der Substanz, mit 20 cm<sup>3</sup> normaler alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wurden durch 15.7 cm<sup>3</sup> normaler Salzsäure neutralisiert, mithin zur Verseifung 4.3 cm<sup>3</sup> normaler Kalilauge verbraucht.

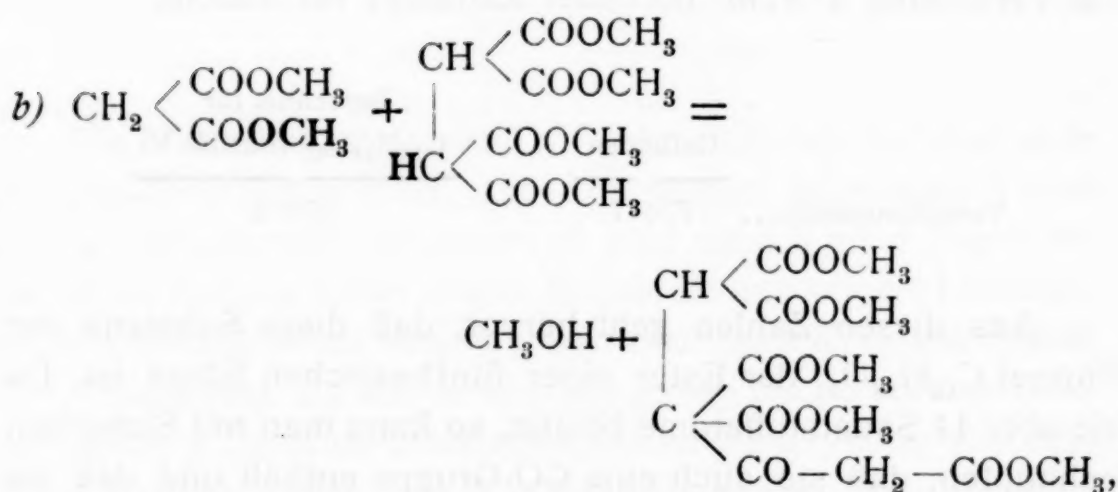
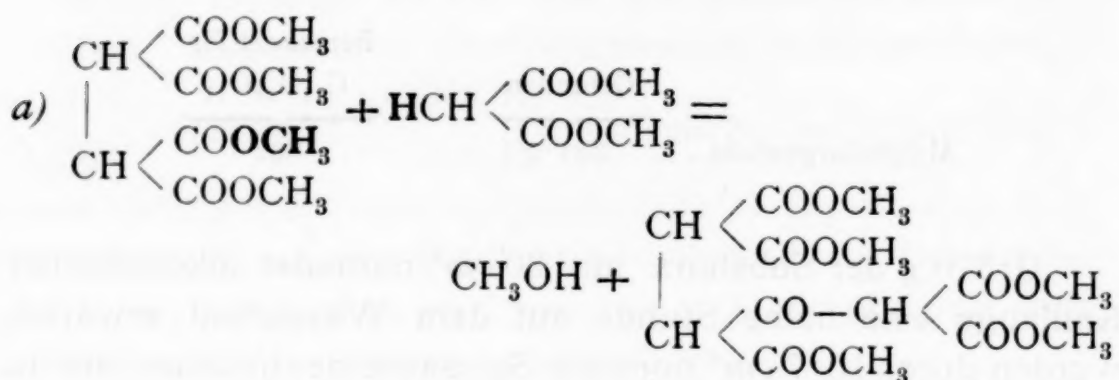
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{11}$ (Basität V)
Verseifungszahl . . .	776.7	773.5

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß diese Substanz der Formel  $C_{14}H_{18}O_{11}$  der Ester einer fünfbasischen Säure ist. Da sie aber 11 Sauerstoffatome besitzt, so kann man mit Sicherheit behaupten, daß sie auch eine CO-Gruppe enthält und daß sie der Ester einer Monoketonpentacarbonsäure ist, denn für fünf Carboxylgruppen sind ja 10 Sauerstoffatome nötig und so viel zeigt auch die Verseifungszahl, folglich gehört das elfte zu einer Ketongruppe. Da aber die Substanz ihrer Entstehung nach mit dem Acetylentetracarbonsäuremethylester und dem Malonsäuremethylester in engem Zusammenhang steht, kann man seine Konstitutionsformel so erklären, daß sich von 2 Molekülen dieser zwei Ester 1 Molekül Methylalkohol abgespalten hat und daß die Kondensation nach folgender Gleichung stattgefunden hat:



Diese Methylalkoholabspaltung aber kann nur auf zwei Arten geschehen: entweder aus dem H der >CH<sub>2</sub>-Gruppe des Malonats und einer (gleichviel welcher) der vier —OCH<sub>3</sub>-Gruppen des Tetracarbonsäureesters oder aus dem H (gleichviel

welchem) der Gruppe CH—CH des Tetracarbonsäureesters und der einer CH<sub>3</sub>O-Gruppe des Malonats, nämlich:



d. h. nach der ersten Auffassung, welche ich viel wahrscheinlicher finde, da bei ihr kein Kohlenstoffatom mit drei CO-Gruppen verbunden ist, was, wie bekannt, zu unbeständiger Verbindung Anlaß gibt, wäre die Verbindung ein  $\alpha, \alpha, \gamma, \delta, \delta$ -Butanonpentacarbonsäuremethylester, nach der zweiten ein  $\alpha, \gamma, \gamma, \delta, \delta$ -Butanonpentacarbonsäuremethylester. Die Quantität der Substanz war leider eine sehr kleine, um dies durch weitere Versuche festzustellen.

Die Tonplattenstücke, auf welchen die Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub> gestrichen und welche alles Öl aufgesogen haben, wurden in kleine Stücke zerschlagen, in weithalsigen Flaschen 3 Tage lang mit Äther bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und der Ätherauszug nach freiwilligem Verdunsten des Äthers (es

hinterblieben zirka  $10\text{ cm}^3$ ) in einem kleinen Fraktionskölbchen destilliert. Ich erhielt so folgende Fraktionen:

bis  $265^\circ$  . . . . .  $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ , Geruch nach Malonsäureester,  
 $265$  bis  $285^\circ$  . . .  $2\text{ cm}^3$ , nach Erkalten wenige Krystalle,  
 $285$  bis  $295^\circ$  . . .  $5\text{ cm}^3$ , nach Erkalten halbfest,  
 $295$  bis  $300^\circ$  . . .  $1\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ , nach Erkalten fest.

Von der Fraktion  $295$  bis  $300^\circ$  schmolz eine kleine Probe nach dem Saugen auf einem Tonplattenstück bei  $85^\circ$ .

$0.4274\text{ g}$  der Substanz lieferten  $0.7775\text{ g CO}_2$  und  $0.215\text{ g H}_2\text{O}$ .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$
C . . . . .	$49.61\%$	$50.00\%$
H . . . . .	$5.59$	$5.55$
O . . . . .	$44.80$	$44.45$
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

$0.6961\text{ g}$  der Substanz, in  $12.2239\text{ g}$  absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um  $0.232^\circ$ .

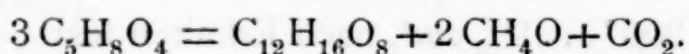
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$
Molekulargewicht . . .	<hr/> 287.2	<hr/> 288

$1.065\text{ g}$  der Substanz (Fraktion  $285$ — $295^\circ$ ), mit  $20\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol verseift, wurden durch  $8.5\text{ cm}^3$  normale Salzsäure neutralisiert, folglich wurden zur Verseifung  $11.5\text{ cm}^3$  normale Kalilauge verbraucht.

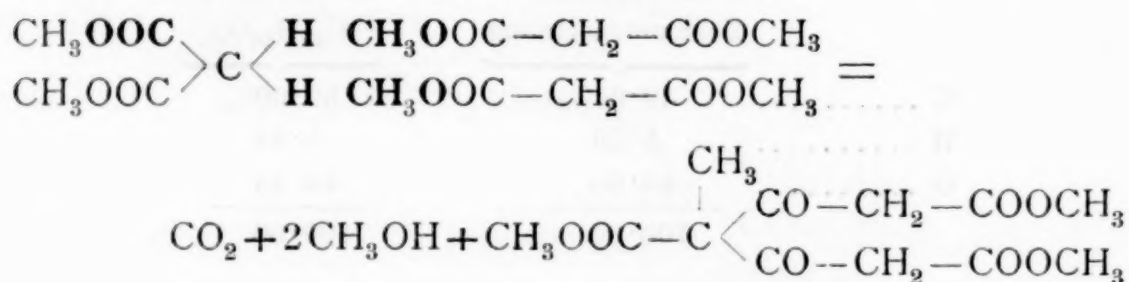
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (Basität III)
Verseifungszahl . . .	<hr/> 604	<hr/> 583

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das bei  $285$  bis  $300^\circ$  siedende Öl aus einem allmählich erstarrenden Ester einer dreibasischen Säure der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$  besteht. Da er aber 8 Sauerstoffatome im Moleküle hat, so gehören wohl die

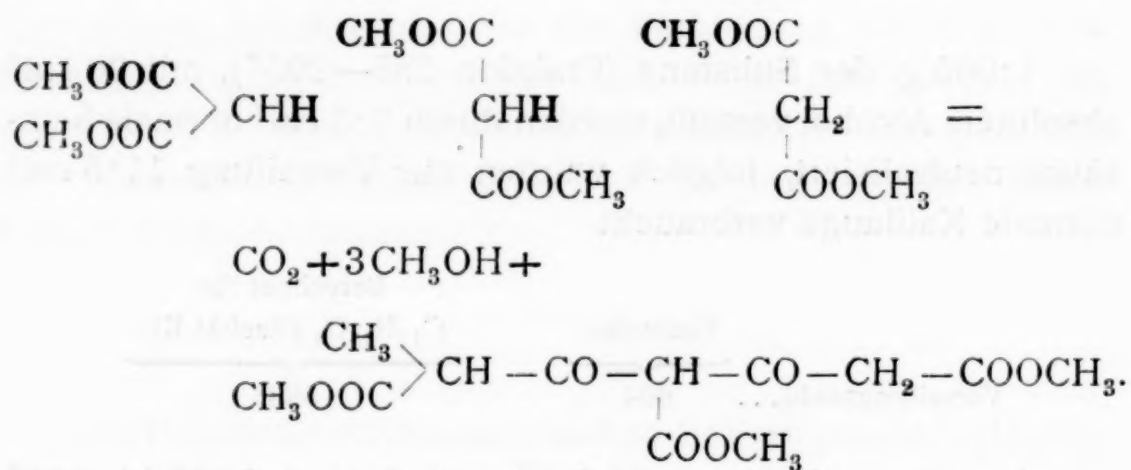
übrigen zwei den Ketongruppen. In der Tat konnte ich aus der Substanz ein Hydrazon darstellen, welches bei 110° schmolz. Der Ester  $C_{12}H_{16}O_8$  kann nur aus 3 Molekülen Methylmalonat durch Abspaltung in 2 Moleküle Methylalkohol und 1 Molekül Kohlendioxyd entstanden sein nach der Gleichung



Demnach ist der Vorgang auf zwei möglichen Weisen denkbar, entweder so, daß beide H-Atome derselben  $CH_2$ -Gruppe des einen Moleküles Methylmalonat mit den zwei  $CH_3O$ -Gruppen der zwei anderen Methylmalonatmoleküle als  $CH_3OH$  austreten und im ersten Moleküle noch  $CO_2$  abspalten:



oder, was mir viel wahrscheinlicher erscheint, daß abwechselnd das eine H-Atom der einen  $CH_2$ -Gruppe des einen Methylmalonatmoleküls mit der  $CH_3O$ -Gruppe des anderen als  $CH_3OH$  austreten und außerdem vom ersten Molekül, welches noch beide Carboxylgruppen enthält,  $CO_2$  abgespalten wurde:



Nach der ersten Auffassung wäre dann der Körper ein  $\gamma$ -Methyl- $\alpha\gamma\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester, nach der zweiten ein  $\alpha$ -Methyl- $\alpha\gamma\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester sein.



**Zusammenfassung.**

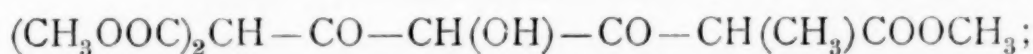
Aus den oben erwähnten Versuchen sowie aus meiner früheren Abhandlung geht hervor, daß bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Äthylmalonat, Methylalkohol und Natriummethylat sich folgende Körper bilden:

1. vorwiegend der Methylester der Acetylentetracarbonsäure  $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$ ;

2. in genügender Menge ein Ester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$ , d. h.  $\alpha, \gamma, \gamma$ -Acetontricarbonsäuremethylester  $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ ;

3. in kleiner Menge ein Ester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$ , nicht identisch mit dem vorigen;

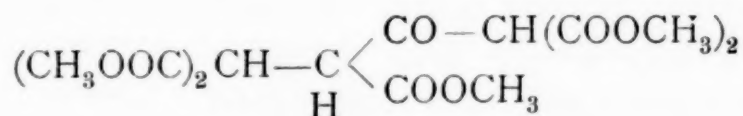
4. in genügender Menge ein Ester  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$ , d. h. ein  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxy- $\alpha\epsilon\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäuremethylester



5. in genügender Menge ein Ester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$ , welcher wohl isomer, aber nicht identisch mit dem 2. ist;

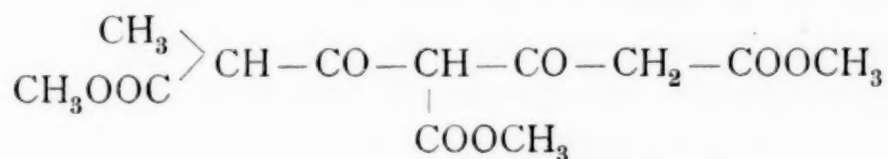
6. in kleiner Menge ein Ester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ , welcher wohl identisch mit dem 1. ist;

7. in kleiner Menge ein Ester  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ , welcher wohl  $\alpha, \alpha, \gamma, \delta, \delta$ -Butanontetracarbonsäureester



ist;

8. in sehr kleiner Menge ein Ester  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , welcher wohl  $\alpha$ -Methyl- $\alpha\gamma\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester



ist.

Sehr bemerkenswert ist, daß ich bei der Untersuchung aller dieser Nebenprodukte niemals eine Äthylgruppe nachweisen konnte, obschon mein ursprüngliches Material Äthylmalonat war. Diese Tatsache beweist meine früher dargelegte

Meinung, daß bei dieser Einwirkung die Äthylgruppe des Äthylmalonats völlig durch Methyl ersetzt wurde und nach diesem Ersatz alle obigen Nebenreaktionen stattfanden.

Nun werde ich nächstens die Ersetzbarkeit auch bei anderen Estern verfolgen und hoffe, darüber bald berichten zu können.

## Über das Scutellarin

von

**Guido Goldschmiedt und Ernst Zerner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1910.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns mit H. Molisch eine Abhandlung<sup>1</sup> unter dem Titel »Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei *Scutellaria* und anderen Labiaten« veröffentlicht, in deren ersten Teil Molisch »phytochemische Beobachtungen« über den genannten Pflanzenstoff zur Kenntnis brachte, während im zweiten Teil G. Goldschmiedt über die »chemische Untersuchung des wässrigen Extraktes von *Scutellaria altissima*« berichtete.

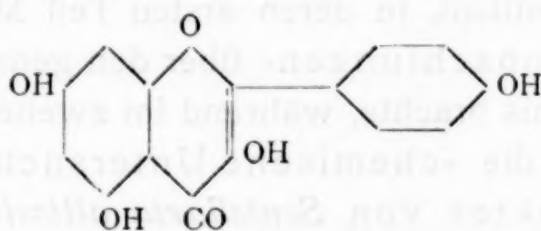
Die damals ausgeführte chemische Untersuchung, in welcher festgestellt worden ist, daß in dem wässrigen Extrakt neben Scutellarin Zimmt- und Fumarsäure enthalten sind, führte nicht zur endgültigen Erkenntnis der Struktur des neuen Körpers, da nur sehr geringe Mengen desselben zur Verfügung standen. Die Beschaffung ausreichenden Materials für die Fortsetzung der Arbeit war nur durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. H. Molisch ermöglicht, der auf einem Beete im Versuchsgarten des pflanzenphysiologischen Institutes der Prager deutschen Universität die *Scutellaria altissima* kultivierte; die Ernte wurde alljährlich verarbeitet.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 679 (1901).

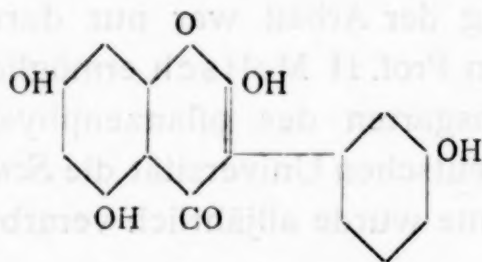
<sup>2</sup> Obwohl ich in der Zwischenzeit gelegentlich einige Versuche, insbesondere auch die Kalispaltung des Scutellareins ausgeführt habe, ist die Hauptarbeit erst in Gemeinschaft mit meinem Mitarbeiter Dr. Zerner seit Oktober 1908 energisch betrieben worden. Goldschmiedt.

Für Scutellarin war aus zwei Analysen die Formel  $C_{21}H_{20}O_{12}$  ermittelt worden, doch wurde dieselbe »nur mit aller Reserve als die Molekularformel der neuen Substanz bezeichnet«, denn »die bisherige Untersuchung hat, wenn sie auch keine Tatsachen zutage gefördert hat, die mit dieser Formel im Widerspruch stehen, auch nicht genügendes Material als sichere Stütze derselben geliefert«.

Bei der Hydrolyse der Substanz, auf die im speziellen Teil ausführlich zurückzukommen sein wird, war ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}O_6$  erhalten worden, dem der Name Scutellarein beigelegt worden ist. Dieser Körper zeigte alle spezifischen Eigenschaften der Flavonkörper. Bei der Spaltung mit Kalihydrat lieferte er geringe Mengen eines Körpers, der die Holzspanreaktion des Phloroglucins mit großer Intensität gab, und Paraoxybenzoesäure in beträchtlicher Quantität. Einem solchen Körper mußte, wenn er tatsächlich ein Flavonolderivat war, nach den zahlreichen Erfahrungen die Formel



zukommen; diese ist aber mit vollster Sicherheit, seither auch durch Synthese,<sup>1</sup> als jene des Kämpferols, das mit Scutellarein gewiß nicht identisch ist, ermittelt worden<sup>2</sup> und deshalb sprach Goldschmiedt die Meinung aus, es könnte für das Scutellarein vielleicht eine der Formel



<sup>1</sup> v. Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 37, 2096 (1904).

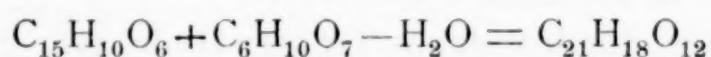
<sup>2</sup> Es ist nicht verständlich, was H. Euler (Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie, 1908) bestimmen konnte, von Scutellarein zu sagen, es sei »vielleicht identisch mit Kämpferol«.



entsprechende Struktur in Betracht kommen; ein solcher Körper müßte bei der Kalispaltung auch Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure liefern. Es sei gleich vorgreifend erwähnt, daß diese Vermutung durch die weitere Untersuchung nicht bestätigt werden konnte.

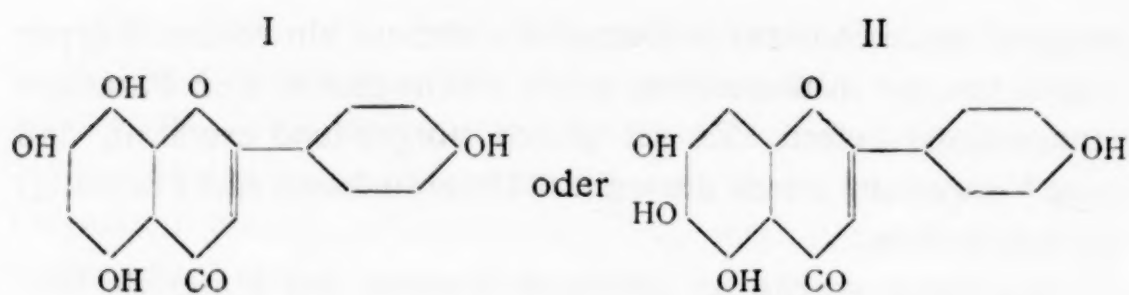
Zunächst wurde an größeren Mengen des Materials festgestellt, daß es im wesentlichen einheitlicher Natur ist; nur sehr geringe Mengen eines zweiten Körpers, der sich nicht isolieren ließ, können darin enthalten sein.

Bei der Hydrolyse entsteht neben dem Scutellarein Glucuronsäure; Scutellarin ist daher eine gepaarte Glucuronsäure, eine glucosidartige Verbindung des Scutellareins mit der genannten Säure, woraus sich ergibt, daß dem Scutellarin anstatt der früher aufgestellten Formel  $C_{21}H_{20}O_{12}$  nach der Gleichung:

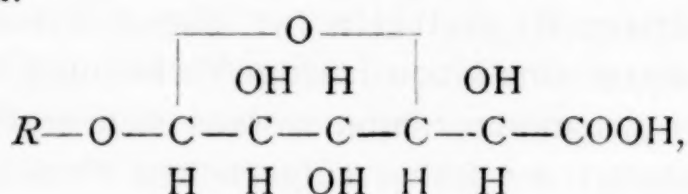


die um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel zukommt. Diese Formel läßt sich auch zwanglos, nicht nur aus den zahlreichen Analysen, sondern auch aus den Umsetzungen der Substanz ableiten. Scutellarin lenkt wie alle gepaarten Glucuronsäuren die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab.

Die Struktur des Scutellareins kann aus den im experimentellen Teil mitgeteilten Beobachtungen abgeleitet werden. Es ist ein kräftig beizenziehender Farbstoff, der Salze sowohl mit Basen als mit Säuren gibt; durch Acetylierung und Alkylierung sind vier Hydroxyle nachgewiesen. Bei der Kalispaltung entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute *p*-Oxyacetophenon neben einem bisher nicht in faßbare Form zu bringenden Körper, der dieselbe Holzspanreaktion gibt wie Phloroglucin. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß Scutellarein ein Flavonderivat ist, das eine Hydroxylgruppe in 4'-Stellung, drei im Benzolkerne des Chromons enthält. Da sich nun unter den Spaltungsprodukten mit Alkali eine Verbindung findet, welche die Phloroglucinreaktion gibt, so müssen zwei Hydroxylgruppen die 1- und 3-Stellung einnehmen und es bleibt für das vierte Hydroxyl die Frage offen, ob es in 2 oder 4 steht. Das Scutellarein hätte hiernach eine der nachstehenden Strukturformeln:



Das Scutellarein dürfte im Scutellarin mit der Glucuronsäure in ähnlicher Art verbunden sein wie in der Euxanthinsäure und den anderen gepaarten Glucuronsäuren, also nach dem Schema:



wobei *R* den Scutellareinrest bedeutet.

Die Frage, durch welches der vier Hydroxyle die Bindung an die Glucuronsäure statthat, bleibt offen; wir wollen dieselbe noch nicht diskutieren, obwohl sich hierüber Vermutungen aussprechen ließen, da wir ihr experimentell näher treten wollen.

## Experimenteller Teil.

### Scutellarin.

Gewinnung, Prüfung auf Homogenität, Zusammensetzung. Die Gewinnung des Rohscutellarins geschah genau nach dem seinerzeit von Goldschmiedt beschriebenen Verfahren; die Ausbeuten bewegten sich bei den einzelnen Darstellungen innerhalb der Grenzen 0·98 bis 0·48% vom Gewichte der extrahierten Blätter der Pflanzen (im Frühjahr auch der Blüten). Die Abnahme der Ausbeute verlief stetig mit dem Alter der Pflanze.

Da wir es jetzt mit größeren Mengen zu tun hatten, konnten wir nicht daran denken, die Reinigung des Rohproduktes durch Auflösen desselben vorzunehmen und durch fraktionierte Krystallisation die Homogenität des Materials zu prüfen; wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln wären hierzu kolossale Flüssigkeits-

mengen erforderlich gewesen. Es wurde deshalb in einem Extraktionsapparat gearbeitet, in welchem das Extraktionsgut sich im Dampfstrom des als Lösungsmittel angewandten Methylalkohols befand. Sobald der Alkohol sich so weit angereichert hatte, daß beträchtliche Quantitäten auskrystallisiert waren und die Flüssigkeit zu stoßen anfang, wurde Niederschlag und Flüssigkeit in ein großes Stöpselglas entleert und der Apparat neuerdings mit Rohscutellarin und Holzgeist beschickt. In mehreren gleichzeitig im Betriebe stehenden Apparaten wurde so das ganze Rohprodukt aufgelöst. In den Soxhlet-hülsen war nur mehr ein feines schwarzes Pulver enthalten, das größtenteils anorganisch, und zwar bei der ersten Filtration des wässerigen Extraktes durch die Filter gegangene Garten-erde war.

Die Flüssigkeit wurde dann durch Filtration vom auskrystallisierten hellgelben Scutellarin getrennt und durch Destillation so viel Alkohol entfernt, bis sich neuerdings beträchtliche Mengen fester Substanz abgeschieden hatten.<sup>1</sup> Das Filtrat wurde nochmals konzentriert und so eine dritte Fraktion gewonnen; aus den letzten Laugen schieden sich nur mehr geringe Mengen verschmierter Substanz aus, welche nicht weiter berücksichtigt worden sind.

Je eine Partie dieser drei Fraktionen wurde einer systematischen Krystallisation unterworfen und auf diese Weise eine große Zahl von Fraktionen gewonnen, die nun jede für sich auf ihr Verhalten gegen Reagenzien und beim Erhitzen geprüft wurden; zum größten Teile wurden sie auch analysiert.

Die einzelnen Fraktionen unterschieden sich manchmal durch ihre Farbenintensität. Die Farbe ist stets blaßgelb, aber immerhin mit konstatierbaren Unterschieden. Ein oder das andere Mal schied sich die Substanz aus dem Methylalkohol in gelatinöser Form aus, durch Verreiben mit geringen Mengen Wasser konnte in der Regel Krystallisation bewirkt werden. In einem vereinzelt Falle, wo dies nicht gelingen wollte, genügte

---

<sup>1</sup> Es sei bemerkt, daß die so außerordentlich schwer lösliche Substanz, einmal gelöst, nicht allzu leicht wieder ausfällt; es muß ziemlich viel Lösungsmittel abdestilliert werden, ehe eine Ausscheidung erfolgt.



es, die Substanz in möglichst wenig verdünnter Sodalösung aufzunehmen und sofort mit Salzsäure wieder auszufällen, um ein allen übrigen Fraktionen ähnliches Produkt zu erzielen. Im Kapillarröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz schon unter  $200^{\circ}$  sich zu schwärzen; manche Fraktionen zeigen schon bei  $180^{\circ}$  die ersten Anzeichen der Zersetzung, andere erst bei  $190^{\circ}$ , vollkommen schwarz sind die Proben zwischen  $200$  und  $220^{\circ}$ , aber selbst bei  $330^{\circ}$  ist Verflüssigung noch nicht eingetreten. Die Schmelzpunktbestimmung ist, da sich die Verbindung vor dem Schmelzen zersetzt, nicht als Reinheitsprobe verwendbar; die Differenzen, die beim Erhitzen der einzelnen Fraktionen beobachtet worden sind, sind geringfügig und werden durch verschiedene Geschwindigkeit des Erhitzens, verschiedene Dimensionen des Kapillarröhrchens und verschiedene Substanzmengen ausreichend erklärt.

Die schon früher von Goldschmiedt beschriebenen Reaktionen des Scutellarins zeigen alle Fraktionen in ganz gleicher Weise; sie sollen nebst einigen neu beobachteten nochmals mitgeteilt werden, da einige von Wichtigkeit sind.

Eine alkoholische Lösung von Scutellarin gibt, mit Bleiacetat versetzt, einen roten Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die sich beim Erwärmen der Flüssigkeit in eine rote umwandelt, wenn kein großer Überschuß des Reagens angewendet wird; alkoholische Kali- oder Natronlauge sowie Alkaliacetate fällen rotgelbe Niederschläge, die an der Luft bald spinatgrün werden. Trockenescutellarin, mit Barytwasser befeuchtet, wird ebenfalls rot; die Probe färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich, auf Zusatz eines Oxydationsmittels (Chlor- oder Bromwasser, Wasserstoffsperoxyd) sofort, gleichfalls intensiv spinatgrün.<sup>1</sup> In wässerigen Laugen löst sich die Substanz mit gelbroter Farbe, die ziemlich rasch nachdunkelt. Leicht löslich, ohne daß Nachdunkeln eintritt, ist Scutellarin in Natriumacetat, Natriumhydrophosphat, Ferrocyankalium, Kaliumsulfid, Borax, Kaliumnitrit, Natriumbicarbonat, pyrophosphorsaurem Natrium (nicht in Metaphosphat),

---

<sup>1</sup> Diese Reaktion ist zuerst von H. Molisch mikrochemisch beobachtet worden.



Wasserglas und auch im menschlichen Harn; durch Säurezusatz wird es wieder ausgefällt. Auffallend ist die Erscheinung, daß bei Zusatz von Säure die Fällung oft nicht sofort, sondern erst nach kurzem Stehen oder Erwärmen erfolgt. Aus der Lösung in Kaliumnitrit fällt beim Ansäuern ein roter krystallinischer Niederschlag heraus, der noch nicht näher untersucht wurde.

In Wasser ist Scutellarin nur spurenweise löslich. In allen organischen nicht basischen Lösungsmitteln ist es auch bei Kochhitze sehr schwer löslich, am besten wird es noch von siedendem Eisessig gelöst. Löslichkeitsversuche mit verdünntem Methyl- und Äthylalkohol ergaben, daß steigender Alkoholgehalt — nach der Intensität der Färbung der Lösung zu schließen — die Löslichkeit vermehrt.

Das Scutellarin reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Die schon von Goldschmiedt beschriebene intensive Farbenreaktion, welche Scutellarin mit alkoholischer  $\alpha$ -Naphthollösung und konzentrierter Schwefelsäure gibt, hat an Bedeutung gewonnen, seitdem, wie aus dem Folgenden hervorgeht, festgestellt werden konnte, daß sie eine spezifische Reaktion auf Glucuronsäure ist.

Eine kleine Probe Scutellarin wird in etwa  $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  Wasser verteilt, zwei Tropfen alkoholischer  $\alpha$ -Naphthollösung zugesetzt und dann mit 2 bis 3  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. An der Trennungsfläche erscheint ein farbiger Ring, der unten in der Regel grün, oben rot ist; mischt man die beiden Schichten, so nimmt die ganze Flüssigkeit eine tief-smaragdgrüne Färbung an, nur, wenn zu viel Wasser angewendet worden ist, ist die Farbe violett bis rotbraun.

Dieses Verhalten, durch welches sich das Scutellarin von jenem der eigentlichen Glucoside gegen das Molisch'sche Reagens unterscheidet, bestimmte Goldschmiedt, schon in der ersten Publikation über Scutellarin die Glucosidnatur dieses Pflanzenkörpers in Frage zu stellen.

Gegen Methylorange und gegen Kongorotpapier reagiert das Scutellarin in wässriger und verdünnt alkoholischer Lösung schwach sauer, nur schwach wohl deshalb, weil die Lösungen

extrem verdünnt sind. Mit Bariumcarbonat in Wasser suspendiert, treibt es bei Kochhitze Kohlensäure aus.

Beim Kochen mit zirka zwölfprozentiger Salzsäure wird aus Scutellarin Furfurol erhalten, das durch die Reaktionen mit Anilinacetat und mit Phloroglucin-Salzsäure nachgewiesen wurde.

Nachstehend das Ergebnis der Analysen, die mit bei 125 bis 130° getrockneter, aus verschiedenen Fraktionen stammender Substanz ausgeführt worden sind. Es sei bemerkt, daß die Substanz beim Trocknen etwas heller gefärbt wird. Fast bei sämtlichen Verbrennungen blieb eine Spur weißer Asche<sup>1</sup> zurück, die in der Rechnung von der gewogenen Substanzmenge abgezogen wurde.

- I. 0·1842 g Substanz gaben 0·3674 g Kohlendioxyd und 0·0642 g Wasser (0·0005 g Asche).
- II. 0·2156 g Substanz gaben 0·4320 g Kohlendioxyd und 0·0756 g Wasser (0·0005 g Asche).
- III. 0·2082 g Substanz gaben 0·4130 g Kohlendioxyd und 0·0732 g Wasser (0·0006 g Asche).
- IV. 0·2217 g Substanz gaben 0·4427 g Kohlendioxyd und 0·0791 g Wasser (0·0008 g Asche).
- V. 0·1982 g Substanz gaben 0·3898 g Kohlendioxyd und 0·0704 g Wasser (0·0007 g Asche).
- VI. 0·2017 g Substanz gaben 0·4022 g Kohlendioxyd und 0·0707 g Wasser (Asche nicht zurückgewogen).
- VII. 0·1996 g Substanz gaben 0·3919 g Kohlendioxyd und 0·0736 g Wasser (0·0005 g Asche).
- VIII. 0·1927 g Substanz gaben 0·3853 g Kohlendioxyd und 0·0705 g Wasser.
- IX. 0·2223 g Substanz gaben 0·4435 g Kohlendioxyd und 0·0866 g Wasser (sehr wenig Asche).
- X. 0·2075 g Substanz gaben 0·4182 g Kohlendioxyd und 0·0596 g Wasser (sehr wenig Asche).
- XI. 0·1879 g Substanz gaben 0·3750 g Kohlendioxyd und 0·0586 g Wasser (sehr wenig Asche).
- XII. 0·1517 g Substanz gaben 0·3076 g Kohlendioxyd und 0·0612 g Wasser.
- XIII. 0·2192 g        „        „        0·4208 g        „        „        0·0814 g        „

<sup>1</sup> Diese Spur Asche vollkommen zu entfernen, ist nur in den seltensten Fällen gelungen. Da die Substanz aus wässriger Lösung durch Salzsäure gefällt und oft aus Holzgeist umkrystallisiert worden ist, erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß Scutellarin, welches, wie aus nachfolgendem hervorgeht, eine Säure ist, durch Glasbestandteile zu sehr geringem Teile neutralisiert wird.

XIV. 0·2225 g Substanz gaben 0·4460 g Kohlendioxyd und 0·0821 g Wasser.

XV. 0·1953 g    »    »    0·3876 g    »    »    0·0711 g    »

XVI. 0·1990 g    »    »    0·3983 g    »    »    0·0752 g    »

In 100 Teilen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C .....	54·55	54·77	54·22	54·66	53·83	54·39	53·69	54·50
H .....	3·88	3·90	3·92	3·98	3·93	3·90	4·11	4·06

	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
C .....	54·41	54·97	54·43	55·30	54·85	54·67	54·12	54·58
H .....	4·32	3·20	3·47	4·48	4·32	4·09	4·44	4·20

	Gefunden im Mittel	Berechnet für	
		$C_{21}H_{18}O_{12}$	$C_{21}H_{20}O_{12}$
C .....	54·44	54·54	54·31
H .....	4·20	3·90	4·31

Früher hatte Goldschmiedt gefunden:

C .....	54·04	54·18
H .....	4·28	4·29.

Auf Grund der zahlreichen Analysen ist die Entscheidung für eine der beiden in Betracht kommenden Formeln nicht mit absoluter Sicherheit zu treffen, wenn auch die Mehrzahl der Analysen die Formel mit kleinerem Wasserstoffgehalt wahrscheinlich macht. Die im folgenden zu beschreibenden Umsetzungen der Substanz und die Natur ihrer Spaltungsprodukte lassen jedoch über die Richtigkeit der Formel  $C_{21}H_{18}O_{12}$  keinen Zweifel aufkommen.

Es ist noch einiger Analysen zu gedenken, bei welchen ein etwas höherer Kohlenstoffgehalt gefunden worden ist; diese betreffen die zuletzt auskrystallisierten Fraktionen, sie zeigen ein von den übrigen nicht zu unterscheidendes Verhalten, ergaben auch dieselben Spaltungsprodukte. Nachdem ermittelt war, daß das Scutellarin eine Säure ist, lag die Vermutung nahe, daß infolge des langen Kochens des Präparates in methylalkoholischer Lösung eine partielle Esterifizierung stattgefunden haben könnte. In der Tat erwies eine Methoxylbestimmung die Richtigkeit unserer Annahme. Obwohl schon früher durch Goldschmiedt Scutellarin auf eventuellen



Methoxylgehalt geprüft worden war, haben wir doch das Rohprodukt, ehe es mit Alkohol in Berührung gekommen war, nochmals nach Zeisel behandelt; wir wendeten, um geringe Spuren von methoxylhaltigen Beimengungen sicher ermitteln zu können, eine große Menge Substanz (1.1 g) an und das Ergebnis war absolut negativ, so daß es keinem Zweifel unterliegen kann, daß in den an Kohlenstoff reicheren Fraktionen eine geringe Menge durch das lange Kochen mit Alkohol entstandenen Methylesters des Scutellarins enthalten gewesen ist.

Da, wie bereits mitgeteilt, das Scutellarin eine gepaarte Glucuronsäure ist, konnte übrigens der etwas höhere Kohlenstoffgehalt einzelner Fraktionen außer auf die nachgewiesene Methylierung vielleicht auch darauf zurückzuführen sein, daß sich zum kleinen Teile die Substanz anhydriert, d. h. in ein Glucuronderivat umgewandelt hat; sichere Anhaltspunkte hierfür konnten nicht gewonnen werden.

Der Umstand, daß sämtliche Fraktionen unseres Scutellarins dieselben Derivate und Spaltungsprodukte lieferten, berechtigt zu der Annahme, daß es homogen ist.

Wie alle gepaarten Glucuronsäuren ist auch das Scutellarin optisch negativ aktiv.

- I. Eine Lösung von 3.7936 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, dem die zur Lösung erforderliche Menge Pyridin zugesetzt war, zeigte im 1 dm-Rohr bei 18° eine Ablenkung von  $-5.31^\circ$  im Mittel aus mehreren gut stimmenden Ablesungen.
- II. Eine Lösung von 2.2904 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> desselben Lösungsmittels zeigte unter den gleichen Umständen eine Ablenkung von  $-3.20^\circ$ .

Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen:

	I	II
$[\alpha]_D^{18^\circ}$ .....	$-14.0^\circ$	$-13.97^\circ$

Versuche zur Bestimmung der Acidität des Scutellarins. Scutellarin löst sich, wie bereits erwähnt, nicht nur in Alkalien und Alkalicarbonaten, sondern auch in Alkalisalzen anderer schwacher Säuren auf; die Lösungen in Alkalien werden rasch dunkel. Immerhin gelingt es, eine in Wasser suspendierte gewogene Menge der Verbindung mit  $\frac{1}{10}$  normaler Alkalilösung annähernd zu titrieren. Als Indikator diente Phenol-



phthalein. Ein Vorversuch hatte uns gezeigt, daß eine erhebliche Menge der Alkalilösung zugesetzt werden muß, bevor die Rotfärbung erkennbar wird;<sup>1</sup> jedoch ist es notwendig, wegen der Färbung der Lösung etwas mehr Phenolphthalein zuzusetzen, als sich sonst empfehlen würde, worunter natürlich die Genauigkeit leidet. Es ergab sich bei der Titration, daß annähernd 2 Mol Kalilauge auf 1 Mol Scutellarin verbraucht wurden, ehe die Endreaktion eintritt. Bei der Rücktitration mit  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure (Indikator Methylorange) beginnt die Flüssigkeit erst dann sich vom ausgeschiedenen Scutellarin zu trüben, wenn die Hälfte des verbrauchten Alkalis neutralisiert ist; die Endreaktion tritt jedoch erst ein, wenn 2 Mol Säure zugesetzt sind. Dieses Verhalten erklärt sich durch die nahezu vollkommene Unlöslichkeit des Scutellarins in Wasser.

In Übereinstimmung mit diesem Verhalten steht auch das Ergebnis eines Versuches, Scutellarin mit Bariumcarbonat zu sättigen, wobei die Menge des zersetzten Carbonates durch Wägung des ausgetriebenen Kohlendioxyds ermittelt wurde. Wir haben uns dabei des Verfahrens bedient, das Goldschmiedt und Hemmelmayr<sup>2</sup> beschrieben und zur Bestimmung des Sättigungsvermögens des Scoparins in Anwendung gebracht haben:

Kocht man Scutellarin mit kohlendioxydfreiem Wasser und läßt durch den Hahntrichter des an der zitierten Stelle beschriebenen Apparates in kochendem Wasser aufgeschlämmtes Bariumcarbonat zufließen, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann orange und es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag des Bariumsalzes aus, der mit dem überschüssigen Bariumcarbonat vermischt ist. Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün, ist aber unter Wasser, obwohl durch Natronkalk von Kohlendioxyd befreite Luft durchgeleitet wurde, beständig.

---

<sup>1</sup> Ein Parallelversuch mit Scutellarein ergab, daß schon nach Zusatz eines Tropfens der  $\frac{1}{10}$  normalen Alkalilösung Rotfärbung eintritt.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 14, 210 (1893), und H. Meyer, Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen, 2. Aufl., 1904, p. 49, ferner H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl., 1909, p. 576.

0.9519 g getrocknete Substanz gaben 0.09178 g Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für zwei ersetzbare Wasserstoffatome in $C_{21}H_{18}O_{12}$
Entwickeltes Kohlendioxyd . . . . .	9.63	9.52
Durch Metall ersetzbarer Wasser- stoff . . . . .	0.219	0.216

Die relative Beständigkeit des Bariumsalzes veranlaßte uns, seine Darstellung zu versuchen. Wir lösten Scutellarin in Wasser, dem die zur Lösung erforderliche Menge Pyridin zugesetzt war, und fällten dann mit einer Lösung von Bariumacetat; der sofort entstehende Niederschlag war orangegelb, flockig und setzte sich bald ab. Er wurde abgesaugt und Waschwasser immer zugefügt, ehe der Niederschlag trocken war, schließlich wurde auf dieselbe Weise das Waschwasser durch Alkohol, dieser durch trockenen Äther verdrängt, schließlich trocken gesaugt. Hierauf wurde der Niederschlag sofort ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Das so erhaltene gelbrote amorphe Pulver veränderte dann auch an der Luft seine Farbe nicht mehr. Bei der Analyse der bei 105° getrockneten Substanz zeigt sich, daß etwas weniger Barium gebunden war, als von der Formel  $C_{21}H_{16}O_{12}$  Ba gefordert wird.

0.2400 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0.0871 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_9 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ COO \end{smallmatrix} \right\rangle Ba$
Ba . . . . .	21.4	23.0

Das Gesamtergebnis dieser Versuche gestattet wohl den Schluß, daß an diesen Reaktionen eine Carboxylgruppe und ein Phenolhydroxyl beteiligt sind und daß man das Scutellarin als einbasische Carbonsäure zu betrachten habe; die Carboxylgruppe wird glatt neutralisiert, das Phenolhydroxyl langsam und, wie es scheint, unvollständig.

Esterifizierung. 2 g Scutellarin, bei 130° getrocknet, wurden mit zirka 1 kg absoluten Methylalkohols, der vorher mit zirka 50 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt worden war, durch 11 Stunden unter Rückfluß gekocht; die Substanz

hatte sich bis auf Spuren, die abfiltriert wurden, gelöst. Aus der erkalteten Lösung fiel nichts aus, es wurde deshalb ungefähr die Hälfte des Holzgeistes abdestilliert und die klare Lösung einige Tage stehen gelassen. Die geringe krystallinische, intensiv gelb gefärbte Ausscheidung konnte durch Einstellen des Kolbens in Eis-Kochsalzgemisch vermehrt werden. Die abfiltrierte und mit kaltem Holzgeist gewaschene Substanz (*A*) erschien unter dem Mikroskop nicht vollkommen einheitlich; beim Erhitzen in der Kapillare wird die Substanz oberhalb 200° grau und mißfarbig, ohne daß bis 335° Schmelzen zu beobachten wäre.

Eine geringe Quantität dieser Substanz konnte noch durch Abkühlen des Filtrates in festem Kohlendioxyd erhalten werden. Nun wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wodurch eine nicht krystallisierte, flockige Substanz (*B*) von der Farbe des Goldschwefels gefällt wurde.

Die Substanz (*A*) zeigt noch die charakteristischen Reaktionen des Scutellarins mit  $\alpha$ -Naphthol und konzentrierter Schwefelsäure sowie mit Barytwasser und Brom. Da Scutellarein erstere nicht gibt, so konnte wenigstens vollständige Hydrolyse des Scutellarins nicht erfolgt sein.

Auf eine weitere Reinigung der Substanz, die wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit sowohl aller in Betracht kommenden Beimengungen als auch der Substanz selbst kaum durchführbar gewesen wäre, konnten wir um so eher verzichten, als es uns doch nur auf den Nachweis der Carboxylgruppe ankam.

0.2988 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0.1859 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_{10}COOCH_3$
$OCH_3$ .....	8.21	6.51

Die durch Wasser ausgefällte Partie (*B*) ergab nur einen ganz geringen Methoxylgehalt, 2.58%<sup>1</sup>.

Acetylierung. Schon in der ersten Abhandlung über Scutellarin hat der eine von uns mitgeteilt, daß man beim

<sup>1</sup> Ein Parallelversuch mit Scutellarein, unter den genau gleichen Verhältnissen ausgeführt, ergab 0.6%  $OCH_3$ .



Kochen von Scutellarin mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein blendend weißes Acetylprodukt erhält, dessen Schmelzpunkt bei  $267^{\circ}$  liegt; eine nähere Untersuchung konnte damals wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden. Wir haben die Herstellung der Substanz wiederholt, und zwar jedesmal mit anderen Fraktionen unseres Scutellarins und sind, was ebenfalls für die Homogenität unseres Materials spricht, stets zu übereinstimmenden Resultaten gelangt.

Scutellarin wurde mit der gleichen Menge frisch getrockneten Natriumacetats und einem großen Überschuß von Acetanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht; die Substanz löst sich bald zu gelber bis roter Lösung, die noch etwa eine Stunde gekocht wird; nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen. Nachdem das Anhydrid sich gelöst hatte, wurde der ausgeschiedene, in der Lösung gelatinös erscheinende, aber aus sehr kleinen Nadelchen bestehende, weiße Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Bei mehreren kontrollierten Darstellungen aus verschiedenen Fraktionen unseres Scutellarins betrug die Ausbeute 120% des angewandten Scutellarins.

Das Rohprodukt wird mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Essigesters ausgekocht. Das Ungelöste schmilzt bei  $255$  bis  $259^{\circ}$ , nach nochmaligem Auskochen mit Essigester bei  $263$  bis  $265^{\circ}$  unter Zersetzung, die aus der Lösung durch Abdestillieren des Essigesters zur Ausscheidung kommende Substanz bei  $255^{\circ}$  und es konnte der Schmelzpunkt, beziehungsweise Zersetzungspunkt durch nochmaliges Umkrystallisieren noch in die Höhe gebracht werden. Die Präparate sind weiß, hie und da haben sie einen Stich ins Graue, nie aber ins Gelbe.

Die Substanz ist in Alkohol und Essigester ziemlich schwer, in Eisessig und Essigsäureanhydrid leicht löslich; sie fällt jedoch aus letzteren Lösungsmitteln oft nicht krystallinisch heraus. Sie löst sich in kalter Lauge nicht, beim Kochen nur langsam und unter Gelbfärbung der Lösung. Sie zeigt die grüne Naphtholreaktion; die rote Barytreaktion tritt erst beim Erwärmen ein.

Der Versuch, Scutellarin durch Auflösen in Acetanhydrid und Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, die mit Acet-



anhydrid vermischt war, zu acetylieren, führte zu einer weißen gelatinösen Substanz, welche durch entsprechende Behandlung dasselbe Produkt ergab wie die früher benutzte Methode, die entschieden vorteilhafter ist. Zu bemerken ist, daß die hellgelbe Lösung von Scutellarin in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von Schwefelsäure eine prachtvolle blaue Fluoreszenz annimmt.

Die Analysen wurden mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt:

- I. 0.1925 g Substanz gaben 0.3982 g Kohlendioxyd und 0.0662 g Wasser.
- II. 0.6758 g Substanz, nach Liebermann, jedoch mit verdünnterer (zirka 20prozentiger) Schwefelsäure verseift, gaben 0.4810 g Rückstand.
- III. 0.4733 g Substanz gaben, wie II behandelt, 0.3273 g Rückstand.
- IV. 0.2620 g Substanz verbrauchten, nach Wenzel bei 60 bis 65° verseift, 19.2 cm<sup>3</sup> n/10 Natronlauge.
- V. 0.1396 g Substanz verbrauchten, nach Wenzel bei 100° verseift, 11.63 cm<sup>3</sup> n/10 Natronlauge und 1.36 cm<sup>3</sup> n/10 Jodlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{21}H_{11}O_{11}(C_2H_3O_5)_5$
C .....	56.41	—	—	—	—	56.88
H .....	3.82	—	—	—	—	3.97
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O .....	—	32.4	34.4	31.52	31.7	32.9

Die bei der Verseifung nach Liebermann zurückgewonnene Substanz wurde, um die Überzeugung zu gewinnen, ob es, wie es den Anschein hatte, unverändertes Scutellarin sei, analysiert:

0.2076 g Substanz gaben 0.4217 g Kohlendioxyd und 0.0779 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{21}H_{18}O_{12}$
C .....	55.40 <sup>1</sup>	54.54
H .....	4.17	3.90

Aus den Analysen des Acetylproduktes berechnet sich eine Formel, welche dieses als Pentaacetylprodukt des Scutellarins erscheinen läßt, das ein Molekül Wasser verloren hat; es liegt

<sup>1</sup> Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt ist wohl auf die Hydrolyse von einem geringen Teil des Scutellarins bei der Zerlegung des Acetylproduktes zurückzuführen; das Produkt dürfte infolge dessen eine kleine Menge Scutellarein enthalten haben.

nahe, zu vermuten, daß die Carboxylgruppe des Scutellarins mit einer Hydroxylgruppe ein Lacton gebildet hat, womit die Unlöslichkeit des Acetylproduktes in kalten Alkalien in Übereinstimmung steht. Hiernach wären in dem Pentaacetylscutellarin sämtliche Hydroxyle des laktonisierten Scutellarins acetyliert.

Einwirkung von Kalihydrat auf Scutellarin. In der wiederholt zitierten Arbeit wurde das Ergebnis dieser Reaktion mitgeteilt, die damals nur mit sehr kleiner Substanzmenge ausgeführt werden konnte. Hiernach ließ sich als Produkt der Zersetzung mit schmelzendem Kalihydrat mit vollster Sicherheit Paraoxybenzoesäure isolieren; außerdem wurde eine zweite Verbindung beobachtet, über deren Natur nichts Näheres ermittelt worden ist, schließlich fanden sich Andeutungen für das Vorhandensein »von Phloroglucin oder einem ihm nahestehenden Körper« durch den positiven Ausfall der Holzspanreaktion.

Wir haben nun die Einwirkung von Kalihydrat in milder Form studiert und sind hierbei zu einem Resultate gekommen, das für die Erkenntnis der Natur des Scutellarins von Wichtigkeit ist; wir teilen dasselbe im nachstehenden mit, obwohl uns die vollständige Aufklärung der Reaktion nach allen Richtungen bisher nicht gelungen ist; die neben dem Hauptprodukt entstehenden Substanzen scheinen sehr leicht zersetzbar zu sein und es wären sehr große Mengen Scutellarins erforderlich, um zur Untersuchung genügende Mengen davon zu gewinnen. Wir haben daher vorläufig auf die weitere Verfolgung der Reaktion Verzicht geleistet, weil uns das Studium der Hydrolyse des Scutellarins und seiner Spaltungsprodukte zunächst wünschenswert erschien. Wir werden aber auf den Gegenstand wieder zurückkommen, sobald ausreichende Quantitäten unseres Rohmaterials zur Verfügung stehen werden.

12 g Scutellarin wurden in 100  $\text{cm}^3$  25prozentiger Kalilauge gelöst und Sauerstoff durch die Lösung geleitet; von Zeit zu Zeit wurde geprüft, ob eine Probe beim Ansäuern noch einen Niederschlag gibt; nach vier Tagen war das nur mehr spurenweise der Fall, es wurde hierauf die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt, von der sehr geringen Ausscheidung filtriert und dann sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem

Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein geringer krystallisierter Rückstand, der ganz schwach den charakteristischen Geruch des Acetophenons gibt; derselbe ist in Wasser löslich, gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Farbenreaktion, die beim Verdünnen mit Alkohol verschwindet. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 108 bis 109°. Die Vermutung, daß es sich um *p*-Oxyacetophenon handelt, fand leicht ihre Bestätigung durch die Darstellung einer Reihe von Derivaten.

Wir führen unter I die an den von uns dargestellten Verbindungen beobachteten, unter II die für die entsprechenden Derivate des *p*-Oxyacetophenons in der Literatur verzeichneten Schmelzpunkte an:

	I	II
Phenylhydrazon .....	146°	148° <sup>1</sup>
Benzoat .....	132°	132° <sup>2</sup>
Oxim .....	142—143°	143° <sup>1</sup>
Semicarbazon .....	197°	{ 197—198° <sup>3</sup> 199° <sup>1</sup>

Bei einem zweiten Versuche wurden 10 g Scutellarin mit einer Lösung von 25 g Ätzkali in 75 cm<sup>3</sup> Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Flüssigkeit roch auch hier schwach nach Acetophenon, sie wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt bestand im wesentlichen aus *p*-Oxyacetophenon.

In einem dritten Versuche wurden 10 g Scutellarin in 100 cm<sup>3</sup> zehnprozentiger Lauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; nachdem durch Säure keine Fällung mehr entstanden war, wurde in üblicher Weise verfahren und hierbei neben *p*-Oxyacetophenon auch *p*-Oxybenzoesäure unter den Reaktionsprodukten gefunden.

Auf die außerdem entstehenden Substanzen gehen wir nicht näher ein, es sei nur erwähnt, daß sich bei der Verarbeitung derselben einzelne Fraktionen fanden, welche mit

<sup>1</sup> Charon und Zamanos, C. r., 133, 743 (1901).

<sup>2</sup> Tauret, Bull. soc. chim., 11, 949 (1894).

<sup>3</sup> A. G. Perkin, Journ. chem. soc., 71, 810 (1897).



Eisenchlorid eine ganz schwache grüne Färbung gaben, die auf sukzessiven Zusatz von sehr verdünntem Natriumcarbonat sich durch Blau und Violett schließlich rot färbten. Man muß daher wohl annehmen, daß Spuren von Protokatechusäure oder Brenzkatechin in denselben enthalten gewesen seien. Diese minimale Reaktion berechtigt aber nicht zur Annahme, daß dem Scutellarin ein Körper beigemengt sei, welcher zwei benachbarte Hydroxyle im Benzolkern trägt; die spurenweise Bildung eines solchen Körpers erklärt sich in anderer Weise durchaus befriedigend und überzeugend, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Hingegen wird man es für wahrscheinlich halten müssen, daß eine sehr kleine Menge einer dem Scutellarin nahestehenden Substanz, der die Hydroxylgruppe des *p*-Oxyacetophenons, beziehungsweise der *p*-Oxybenzoesäure fehlt, in unserem Scutellarin enthalten sein dürfte, dem die Bildung des durch seinen Geruch sich verratenden Acetophenons zuzuschreiben ist. Die aus der Bildung von *p*-Oxyacetophenon abzuleitenden Schlußfolgerungen werden im Abschnitt Scutellarein erörtert werden.

### Hydrolyse des Scutellarins.

Goldschmiedt hat seinerzeit gezeigt, daß bei der Hydrolyse des Scutellarins ein Körper entsteht, dem die Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}O_6$  zukommt und den er Scutellarein nannte. Das zweite Produkt der Hydrolyse ist damals seiner Natur nach nicht ermittelt worden. Die Spaltung des Scutellarins erfolgt nur unter Anwendung energischer Mittel. Schon früher war festgestellt worden, daß neun- bis zehnstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure (1:700), in dem Verhältnis, das Herzig<sup>1</sup> die quantitative Spaltung des Quercitrins ermöglichte, hier ganz wirkungslos ist; auch zehnprozentige Schwefelsäure führte trotz stundenlangem Kochen nicht zum Ziel; hingegen konnte das Scutellarein durch längeres Kochen von Scutellarin mit 30- bis 40prozentiger Schwefelsäure oder durch Kochen einer Eisessiglösung desselben mit Schwefelsäure — im letzteren Falle als Sulfat — gewonnen werden;

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 6, 876 (1885).



auch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser führt zur Spaltung.

Es ist klar, daß diese Verfahren wenig Aussicht boten, das zweite Spaltungsprodukt intakt gewinnen zu können; wir haben deshalb noch eine Reihe von Versuchen unter wechselnden Bedingungen ausgeführt.

2 g Scutellarein wurden mit 100 cm<sup>3</sup> fünfprozentiger Schwefelsäure im Autoklaven durch 4 Stunden auf 160° erhitzt; die Substanz war unverändert geblieben; es wurde hierauf durch 7 Stunden auf 190° erhitzt; das Scutellarin hatte sich zum Teil dunkel gefärbt, war aber kaum verändert; das abfiltrierte Produkt wog getrocknet 1.84 g. Als wir zur Hydrolyse Salzsäure verwendeten (zuerst 20-, dann 15prozentige), beobachteten wir, daß die Lösung Karamelgeruch angenommen hatte und daß sich huminartige Substanzen ausgeschieden hatten; wir konnten durch Abdestillieren eines Teiles der Lösung den sicheren Nachweis der Bildung von Furfurol durch Anilinacetatpapier und Phloroglucin erbringen. Obwohl wir wenig Hoffnung auf Erfolg hatten, haben wir doch im Hinblick auf die schönen Erfolge, die damit bei der Hydrolyse der Eiweißkörper erzielt worden sind, auch die Fluorwasserstoffsäure<sup>1</sup> in die Versuche einbezogen. Scutellarin wurde 11 Stunden mit Flußsäure im Bleikolben mit Bleistopfen und -kühler gekocht; es blieb jedoch unangegriffen.

Nach diesen Erfahrungen schien es beinahe aussichtslos, das neben dem Scutellarein entstehende Produkt überhaupt zu gewinnen, und es blieb nur zu hoffen, daß es vielleicht dann gelingen werde, wenn man zwar brutale Mittel anwendete, diese aber möglichst kurze Zeit wirken ließe.

Auf Grund dieser Überlegung haben wir schließlich nachstehendes Verfahren benützt und sind dabei doch so weit erfolgreich gewesen, daß uns die Identifizierung der Substanz mit vollkommener Sicherheit gelungen ist.

Je 5 g Scutellarin wurden mit 100 g Wasser fein verrieben und in einem schmalen und hohen Becherglas mittels eines durch einen Elektromotor betriebenen, sehr schnell rotierenden

<sup>1</sup> Hugounenq und Morel, C. r., 146, 1291 (1908).

Witt'schen Rührers in Schwebe erhalten, dann wurde konzentrierte Schwefelsäure zugegossen, bis die suspendierte Substanz gelöst war, und hierauf die Flüssigkeit möglichst rasch in  $\frac{1}{2}$  l kalten Wassers gegossen. Es ist zu bemerken, daß der klaren Lösung unmittelbar Ausscheidung eines orangeroten Niederschlages folgt, wohl des Sulfates des Scutellareins. Dies geschieht manchmal so rasch, daß der Moment der klaren Lösung nicht erkennbar, diese wohl auch nicht vollständig erfolgt ist. In solchen Fällen übersteigt die Ausbeute an Scutellarein den theoretischen Wert und das Resultat der Analyse zeigt, daß noch ungespaltenes Scutellarin vorhanden ist. Es ergibt sich dann die Notwendigkeit, mit solchen Produkten die Operation nochmals zu wiederholen, worauf dann stets für Scutellarein stimmende Zahlen erhalten worden sind. Die Menge der bei den einzelnen Operationen für 5 g Scutellarin erforderlichen Schwefelsäure betrug durchschnittlich 230 g mit geringen Schwankungen nach oben und unten. Bei gut verlaufener Hydrolyse war die Ausbeute an Scutellarein stets die theoretische. Wir haben für den ganzen Vorgang vom Augenblick des Eingießens der Schwefelsäure bis zum Eingießen der Lösung in Wasser 30 bis 40 Sekunden gebraucht. Karamelgeruch war wohl häufig, aber nicht immer wahrnehmbar. Auffallend ist, daß das beim Eingießen der schwefelsauren Flüssigkeit in Wasser zur Ausscheidung kommende Scutellarein sehr oft unter dem Mikroskop vollkommen homogen krystallinisch erschien, manchmal aber aus gelben, dunklen, amorphen Flocken bestand, während nicht selten das mikroskopische Bild beide Formen nebeneinander aufwies. Durch Erwärmen des in der verdünnten Säure suspendierten Niederschlages auf dem Wasserbade wurden solche Präparate in der Regel krystallinisch. Wir haben schließlich diese Verhältnisse nicht weiter berücksichtigt, nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß sämtliche Partien, aus Holzgeist umkrystallisiert, reines, vollkommen krystallisiertes Scutellarein liefern.

Die Filtrate vom Scutellarein enthalten das zweite Spaltungsprodukt, die Glucuronsäure.

## Scutellarein.

Das Scutellarein beginnt, im Kapillarrohr erhitzt, sich kurz vor 300° dunkel zu färben und wird bei noch höherem Erhitzen ganz schwarz, ohne daß bis 330° sicher Schmelzen oder Gasentwicklung beobachtet werden kann; wir hatten daher an diesem Verhalten keinen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Reinheit des Materials. Überdies konnten wir feststellen, daß Proben, die im Kapillarröhrchen bis zur Schwärzung erhitzt worden waren, diese Veränderung nur an den dem Glase anliegenden Partien erfahren hatten, während die Substanz, wie sich beim Durchschneiden der Röhrchen zeigte, im Innern noch ganz hell gefärbt war; die Alkalität des Glases könnte hierbei eine Rolle spielen.

Wir sind deshalb genötigt gewesen, eine große Anzahl von Analysen auszuführen; hierzu dienten sowohl Präparate, die, unmittelbar bei der Hydrolyse gewonnen, nur gewaschen und getrocknet, als auch solche, die vorher aus Holzgeist oder Äthylalkohol umkrystallisiert worden waren. Da wir zur Hydrolyse verschiedene Fraktionen von Scutellarin verwendet haben und beinahe jede analysierte Probe von Scutellarein einer anderen Fraktion entstammte, ferner auch nacheinander aus derselben Lösung herausgefallene Partien analysiert worden waren, so ist die volle Übereinstimmung der Ergebnisse ein stringenter Beweis dafür, daß das gesamte aus der Pflanze gewonnene Material als das eine Spaltungsprodukt ausschließlich Scutellarein liefert, wenn man von der oben bereits erwähnten, nur durch den Geruch erkannten Bildung von Acetophenon bei der Kalispaltung absieht. Unsere Analysen führten zu der schon von Goldschmiedt ermittelten Molekularformel  $C_{15}H_{10}O_6$ .

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet; auch hier ergab sich in manchen Fällen ein Aschegehalt, der bei der Berechnung von der angewendeten Substanzmenge abgezogen wurde.

- I. 0·1911 g Substanz gaben 0·4386 g Kohlendioxyd und 0·0576 g Wasser (Asche 0·0007 g).
- II. 0·2132 g Substanz gaben 0·4913 g Kohlendioxyd und 0·0654 g Wasser (Asche 0·0002 g).



- III. 0·2263 g Substanz gaben 0·5207 g Kohlendioxyd und 0·0706 g Wasser (Spur Asche).  
 IV. 0·1945 g Substanz gaben 0·4441 g Kohlendioxyd und 0·0609 g Wasser (Spur Asche).  
 V. 0·2065 g Substanz gaben 0·4759 g Kohlendioxyd und 0·0670 g Wasser (Spur Asche).  
 VI. 0·1907 g Substanz gaben 0·4389 g Kohlendioxyd und 0·0630 g Wasser.  
 VII. 0·1830 g    »    »    0·4223 g    »    »    0·0609 g    »  
 VIII. 0·2092 g    »    »    0·4794 g    »    »    0·0658 g    »  
 IX. 0·2284 g    »    »    0·5225 g    »    »    0·0744 g    »  
 X. 0·2131 g    »    »    0·4894 g    »    »    0·0784 g    »  
 XI. 0·2140 g    »    »    0·4943 g    »    »    0·0729 g    »

In 100 Teilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C .....	62·83	62·90	62·75	62·26	62·85	62·77
H .....	3·37	3·41	3·48	3·48	3·60	3·67

	Gefunden				
	VII	VIII	IX	X	XI
C .....	62·93	62·50	62·40	62·63	62·99
H .....	3·70	3·50	3·65	4·08	3·78

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$
C .....	62·80	62·93
H .....	3·61	3·42

Goldschmiedt hatte früher gefunden:

C.....62·33  
 H..... 3·52.

Das Scutellarein löst sich in kochendem Methyl- und Äthylalkohol leichter als Scutellarin; in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, ist es selbst bei Kochhitze sehr schwer löslich; in Wasser löst es sich spurenweise. Kalilauge löst leicht mit rotgelber, rasch nachdunkelnder, Natriumcarbonat mit gelber, bald grünlich werdender Farbe; auch Boraxlösung nimmt es leicht auf, wobei die Flüssigkeit bald dunkel wird; hingegen löst wässriges Natriumacetat auch beim Kochen nur Spuren. Wasser, dem etwas Pyridin zugesetzt ist, löst selbst beim Kochen



schlecht. Wird eine alkoholische Lösung mit wässerigem Bariumacetat versetzt, so entsteht ein rotgelber Niederschlag, der rasch grün wird.<sup>1</sup> Für das Scutellarin charakteristisch ist die zuerst von Molisch beobachtete Reaktion mit Barytwasser; Scutellarein verhält sich ähnlich, doch ist immerhin ein Unterschied festzustellen. Beim Befeuchten mit Barytwasser färben sich die Kryställchen auch rot, jedoch werden sie viel schneller grün, als das bei Scutellarin der Fall ist, manchmal so schnell, daß es schwer fällt, die vorausgehende Rotfärbung nicht zu übersehen. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung eine intensiv rotbraune Färbung, Bleiacetat einen roten Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung, zur wässerig alkalischen Lösung des Scutellareins hinzugefügt, ruft eine dunkel rotbraune Färbung hervor; Reduktion erfolgt nur bei Anwesenheit von viel Alkali und beim Kochen, während Fehling'sche Lösung auch beim Erwärmen nicht reduziert wird. Die Reaktion, die das Scutellarin gegen  $\alpha$ -Naphthol und konzentrierte Schwefelsäure zeigt, bleibt hier aus. Gegen Kongo-papier reagiert das Scutellarein neutral.

Scutellarein färbt gebeizte Wolle kräftig an, und zwar mit

Chrom .....rotbraun,  
Tonerde.....braungelb,  
Zinn .....zitronengelb,  
Eisen .....olivgrün.

Eine Eisessiglösung von Scutellarein, kochend heiß mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder konzentrierter Schwefelsäure versetzt, scheidet tief gefärbte krystallinische Salze aus. Das Sulfat wurde analysiert; es erwies sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit der Verbindung, welche Goldschmiedt bei der Hydrolyse des Scutellarins in Eisessiglösung mit Schwefelsäure erhalten hatte.

I. 0·5299 g Substanz gaben, mit Wasser zersetzt, 0·3955 g Scutellarein und 0·3108 g Bariumsulfat.

II. 1·0337 g Substanz gaben, mit Wasser zersetzt, 0·7657 g Scutellarein.

<sup>1</sup> Der unter gleichen Umständen aus Scutellarin erzeugte rote Niederschlag ist beständig.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{10}O_6 \cdot H_2SO_4$
Scutellarein . . . . .	74·65	74·07	74·48
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	24·63	—	25·52

Kaliumverbindung. 1 g Scutellarein wurde in Alkohol kochend gelöst und eine alkoholische Lösung von 1 g Kaliumacetat zugesetzt; es entstand sofort ein gelbgrüner Niederschlag, auch die Lösung färbte sich grünlich. Es wurde über Nacht im verschlossenen Kolben stehen gelassen und dann filtriert. Der Niederschlag stellte unter dem Mikroskop kugelige, nur undeutlich krystallinische Aggregate dar, die in Wasser leicht löslich waren. Zur Analyse wurde die Substanz in Wasser gelöst, wobei rasch Dunkelfärbung eintrat, und mit Schwefelsäure versetzt; der rotbraune Niederschlag — bereits verändertes Scutellarein — wurde abfiltriert und im Filtrate das Kalium als Sulfat bestimmt.

0·9310 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·2558 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{15}H_9O_6K$
K . . . . .	12·31	12·03

Einwirkung von Salpetersäure. Scutellarein wurde mit 14- bis 15prozentiger Salpetersäure 20 Minuten gekocht; nach dem Erkalten schieden sich nur Spuren fester Stoffe aus; die Lösung roch nach Blausäure.<sup>1</sup> Sie wurde im Vakuum konzentriert und über Schwefelsäure und Kalk zur Trockene gebracht. Im Rückstand war Pikrinsäure, Oxalsäure und eine gelbliche krystallisierte Säure enthalten, die zunächst bei zirka 220° unter Zersetzung schmolz, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol den Schmelzpunkt 245 bis bis 246° hatte und nur mehr einen schwachen Stich ins Gelbe zeigte. Die Säure ist hiernach so wie nach ihren sonstigen Eigenschaften als 3,5-Dinitro-*p*-Oxybenzoesäure anzusprechen.

<sup>1</sup> Seyewitz und Poigat, C. r., 148, p. 286. Bildung von Blausäure bei der Oxydation von Phenolen und Chinonen durch Salpetersäure.

Die Substanz färbte Wolle wie Pikrinsäure und gab die Isopurpursäurereaktion. Wir haben die wässrige Lösung mit Bariumcarbonat kochend abgesättigt, filtriert und eingedunstet. Das Bariumsalz schießt aus verdünnten Lösungen in Gestalt langer, gelber, blätteriger Nadeln, aus konzentrierten in tiefroten Prismen aus.

0.2587 g bei 125° getrockneter Substanz gaben 0.1589 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2N_2O_7Ba$
Ba .....	36.67	37.89

Dieselbe Säure wurde auch von A. G. Perkin bei der Oxydation des Apigenins mit Salpetersäure erhalten.<sup>1</sup>

Acetylierung. Scutellarein wurde mit dem gleichen Gewichte geschmolzenen Natriumacetats und etwa dem zwanzigfachen an Acetanhydrid eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt; die Lösung färbt sich dabei dunkelrot. Die erkaltete Flüssigkeit, die zu einem nahezu weißen Kuchen erstarrt war, wurde mit Wasser versetzt, stehen gelassen und nach einigen Stunden die etwas grau gefärbte Krystallmasse abgesaugt und gründlich gewaschen. Im trockenen Zustande erscheint die Substanz rein weiß; sie schmilzt als Rohprodukt bei 233 bis 234°, nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther steigt der Schmelzpunkt auf 235 bis 237°. Die Ausbeute ist, wie sich nach Ausführung der Analyse, die ergab, daß vier Acetylen aufgenommen worden sind, feststellen ließ, quantitativ.

- I. 0.2117 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.4727 g Kohlendioxyd und 0.0752 g Wasser.
- II. 0.9021 g Substanz gaben, nach Liebermann verseift, 0.5704 g Rückstand.
- III. 0.5908 g Substanz gaben, nach Liebermann verseift, 0.3712 g Rückstand.

<sup>1</sup> Journ. chem. soc., 77, 416 (1900).



In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_6O_6(OCOCH_3)_4$
	I	II	III	
C .....	60·9	—	—	60·8
H .....	3·95	—	—	3·96
CH <sub>3</sub> CO.....	—	37·64	37·79	37·88

Die Analyse des durch Verseifung Gewonnenen zeigt, daß dasselbe unverändertes Scutellarein ist.

0·2030 g Substanz gaben 0·4418 g Kohlendioxyd und 0·0623 g Wasser (0·0004 g Asche).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$
C .....	62·49		62·93
H .....	3·41		3·49

Methylierung des Scutellareins. Bei der Acetylierung hatte sich ergeben, daß das Molekül des Scutellareins vier Hydroxyle hat; es wurde nun die Methylierung mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl, mit Dimethylsulfat und auch mit Diazomethan studiert.

5 g Scutellarein wurden mit etwa 120 cm<sup>3</sup> Holzgeist erwärmt, 5 g Kaliumhydroxyd, in Methylalkohol gelöst, und 15 g Jodmethyl hinzugefügt und unter Vorlage einer 10 cm hohen Quecksilbersäule gekocht; nach einiger Zeit wurde nochmals dieselbe Menge Kali und Jodmethyl zugesetzt und das noch ein drittesmal wiederholt. Nach siebenstündigem Kochen war die alkalische Reaktion verschwunden und es wurde nach Zusatz von 3 g Kalihydrat und 5 g Jodmethyl wieder bis zur Neutralität gekocht. Nach dem Erkalten wurde von geringer brauner, nicht krystallinischer Ausscheidung filtriert, die in Wasser löslich war und durch Säuren wieder ausgefällt werden konnte. Die klare, methylalkoholische Flüssigkeit wurde durch Destillation konzentriert und erkalten gelassen. Es hatte sich dann viel Jodkalium neben einem braunen Niederschlag abgeschieden, der sich wie die erste Ausscheidung verhielt, d. h. es ging beim Waschen auch ziemlich viel organische Substanz scheinbar kolloidal in Lösung und konnte durch



Änsäuern wieder als rotes, amorphes Pulver herausgefällt werden; am Filter blieb nur ein geringer hellgelber Niederschlag. Die alkoholische Mutterlauge wurde dann nahezu ganz abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wodurch eine braune schmierige Masse abgeschieden wird, von der die wässrige Flüssigkeit abgegossen wurde. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol durchgeknetet, der sich von aufgenommener Schmiere sehr dunkel färbt; ungelöst bleibt eine krystallinische Substanz, die noch braun gefärbt war, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen den Schmelzpunkt  $170^{\circ}$  zeigte; durch Umkrystallisieren aus Holzgeist mit Tierkohle, dann aus Essigester wurde der Körper in Gestalt von hellgelben, glitzernden Blättchen erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von  $189$  bis  $190^{\circ}$  zeigten; die zweite Fraktion hatte denselben Schmelzpunkt. Die Ausbeute an dieser Verbindung war wenig befriedigend. Wir haben dieselbe Reaktion noch mehrmals unter Anwendung von mehr und weniger Jodmethyl und Ätzkali — auch in der Druckflasche bei  $100^{\circ}$  wurde operiert — wiederholt, ohne zu einem besseren Resultate zu kommen. Bei der in analoger Weise wie bei dem ersten Versuche durchgeführten Aufarbeitung der vereinigten Reaktionsprodukte konnten wir aus den letzten Mutterlaugen noch einen zweiten Körper in geringer Menge gewinnen, der, unter Anwendung von Tierkohle aus verdünntem Holzgeist mehrfach umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt  $158$  bis  $160^{\circ}$  hatte. Wie später gezeigt wird, ist die erste Verbindung Trimethylscutellarein, die zweite Tetramethylscutellarein.

Das Verfahren, das kürzlich Herzig und Hofmann<sup>1</sup> zur vollkommenen Methylierung von Flavonolderivaten mit Erfolg benützt haben, hat uns bei dem allerdings nur einmal angestellten Versuche kein günstiges Resultat geliefert. Wir haben nach der Vorschrift der genannten Autoren mit einem großen Überschuß von Lauge und Dimethylsulfat (16 Mol in Partien zu je 4 Mol eingetragen) gearbeitet; da die entstandenen Produkte höchst unpraktikabel waren, wurde das Reaktions-

---

<sup>1</sup> Ber. 42, 155 (1909).

gemisch direkt der Kalispaltung unterworfen; als deren Produkte konnten Anisaldehyd (identifiziert durch das Phenylhydrazon), Anissäure und wenig *p*-Oxybenzoesäure mit Sicherheit ermittelt werden. Einige Fraktionen gaben die Holzspanreaktion in geringer Intensität.

Viel erfolgreicher ist die Methylierung mit Diazomethan in bezug auf Ausbeute, jedoch verläuft die Reaktion sehr langsam und ist recht kostspielig.

1 g Scutellarein wurde mit 50 cm<sup>3</sup> ätherischer Diazomethanlösung (aus 5 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan nach der Vorschrift v. Pechmann's hergestellt), d. i. zirka 1 Mol auf 5 bis 6 Mol, in einer gut schließenden Stöpselflasche übergossen. Die Stickstoffentwicklung beginnt sehr bald, ist aber wohl wegen der geringen Löslichkeit des Scutellareins in Äther nicht sehr lebhaft. Der Niederschlag wird allmählich voluminös, die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun. Nach etwa 24 Stunden schien der Prozeß beendet; der Niederschlag war hellbraun, verhielt sich im Kapillarrohr wie unveränderte Substanz, hatte aber etwas Methyl aufgenommen. Es wurde hierauf so lange ätherische Diazomethanlösung zugegeben, als überhaupt, wenn auch sehr langsame Stickstoffentwicklung wahrnehmbar war. Die Flüssigkeit wurde häufig umgeschüttelt und der Niederschlag von Zeit zu Zeit mit einem dicken Glasstab verrieben. Nach mehr als 14 Tagen war eine weitere Reaktion nicht mehr konstatierbar. Nun wurde der nur wenig gefärbte Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 181 bis 183°; die Ausbeute betrug zirka 65% des angewendeten Scutellareins. Die Substanz erwies sich nach entsprechender Reinigung, wobei der Schmelzpunkt auf 189 bis 190° steigt, als identisch mit dem durch Einwirkung von Jodmethyl erhaltenen Trimethylscutellarein. Das Tetramethylderivat entsteht, wenn überhaupt, so nur in sehr geringen Mengen.

Die bei Reinigung der Methylierungsprodukte erhaltenen Zwischenfraktionen, deren Schmelzpunkt zwischen 160 und 180° lag, konnten durch anhaltende Behandlung mit Lauge und Dimethylsulfat weiter ätherifiziert werden; doch ist es nötig, der Flüssigkeit etwas Alkohol zuzusetzen, da sich die Zwischenprodukte in wässrigem Kali nicht lösen. Die Neutrali-

sation geht Hand in Hand mit der Ausscheidung einer krystallisierten Substanz. Nachdem alles Dimethylsulfat zersetzt war, wurde von der noch alkalischen Flüssigkeit abfiltriert; der Niederschlag schmilzt bei 157 bis 158°. Aus dem Filtrate wird durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern noch etwas unreinere Substanz erhalten.

Die Zwischenprodukte sind demnach in Tetramethylscutellarein übergeführt worden, was durch die Schmelzpunkte der mehrfach umkrystallisierten Präparate und deren Mischschmelzpunkt mit dem früher erhaltenen Tetraäther bewiesen wurde.

Trimethylscutellarein. Die Substanz stellt sich, unter dem Mikroskope betrachtet, als vollkommen homogen, aus scheinbar rhombisch begrenzten Blättchen bestehend, dar. Sie ist hellgelb gefärbt und schmilzt bei 189 bis 190°<sup>1</sup>; in wässrigen Alkalien ist die Substanz auch beim Kochen nur wenig löslich; aus der alkoholischen Lösung wird auf Zusatz von wenig wässrigem Alkali nichts ausgeschieden. Alkoholisches Kali löst in der Hitze den Trimethyläther auf, beim Erkalten scheidet sich das Salz als gelber krystallinischer Niederschlag aus; die alkoholisch-alkalische Lösung färbt sich, besonders beim Erwärmen, zuerst grün, dann gelb, schließlich braun.

Eisenchlorid reagiert nicht mit der alkoholischen Lösung, Bleiacetat färbt etwas dunkler gelb, Ätzbaryt und Bromwasser verhalten sich indifferent. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgelb.

- I. 0.1822 g Substanz gaben 0.4363 g Kohlendioxyd und 0.0804 g Wasser.  
 II. 0.1776 g Substanz gaben nach Zeisel 0.3799 g Jodsilber.  
 III. 0.2523 g        »        »        »        0.5222 g        »  
 IV. 0.2384 g        »        »        »        0.5037 g        »

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_3$
	I	II	III	IV	
C .....	65.31	—	—	—	65.85
H .....	4.9	—	—	—	4.91
OCH <sub>3</sub> .....	—	28.24	27.32	27.89	28.36

<sup>1</sup> Quecksilberfaden ganz im Bade.



Die bei der Methoxylbestimmung zurückgewonnene Substanz war Scutellarein; bei der Acetylierung derselben entstand das oben beschriebene Acetylscutellarein vom Schmelzpunkt 235 bis 237°.

Acetyltrimethylscutellarein. Trimethylscutellarein wurde mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen Natriumacetats und Acetanhydrids 1 $\frac{1}{4}$  Stunden gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen; während sich das Anhydrid löst, scheiden sich weiße Krystalle aus, die nur ganz schwach gelbstichig sind. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester werden sie rein weiß und schmelzen unter vorangehendem Sintern bei 167 bis 169°<sup>1</sup>; durch weiteres Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt nicht geändert. Die Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop als rhombisch begrenzte Blättchen.

Tetramethylscutellarein. Die Substanz besteht aus körnigen Kryställchen, die bisher nur etwas gelbstichig erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 158 bis 160°.<sup>1</sup>

0.3223 g Substanz gaben nach Zeisel 0.8509 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$
OCH <sub>3</sub> .....	35.08	36.26

Eine unserer nächsten Aufgaben soll es sein, das Tetramethylderivat in so großen Mengen herzustellen, daß damit die Spaltung mit Alkalien ausgeführt werden kann. Von dieser Reaktion ist sichere Aufklärung über die Natur des bei der Zersetzung des Scutellareins entstehenden Körpers zu erwarten, der die Holzspanreaktion des Phloroglucins liefert.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd. Das Verhalten des Scutellareins gegen schmelzendes Ätzkali ist von dem einen von uns früher durch einen Versuch mit nur 0.5 g studiert worden; es war die Bildung von Paraoxybenzoesäure neben einem geringen, rötlich gefärbten, teilweise krystallinischen Rückstand, der die Phloroglucinreaktion mit großer Intensität

<sup>1</sup> Quecksilberfaden ganz im Bade.



gab«; festgestellt worden. Wir haben nun Ätzkali unter wechselnden Versuchsbedingungen auf Scutellarein einwirken lassen.

1. 6.5 g Scutellarein wurden mit 150 cm<sup>3</sup> einer zwölfprozentigen Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht, bis eine Probe, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, nur mehr eine minimale Trübung gab, was nach 6½ Stunden der Fall war. Dann wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Die wässrige Lösung zeigte schwachen Geruch nach Acetophenon. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand (A), der die Holzspanreaktion des Phloroglucins nicht sehr intensiv gab. In der wässrigen Flüssigkeit hatte sich inzwischen ein gelber Niederschlag in geringer Menge abgeschieden, der abfiltriert wurde; die Substanz war in Äther nicht löslich und konnte leicht als nicht angegriffenes Scutellarein erkannt werden. Nun wurde mit Schwefelsäure angesäuert, von geringer sich abscheidender Schmiere durch Filtration getrennt und wieder erschöpfend ausgeäthert (Rückstand B). Die wässrige Flüssigkeit wurde hierauf mit Kalilauge genau neutralisiert und zur Trockene eingedampft (C).

A. Das Trockengewicht des Ätherrückstandes betrug etwas mehr als 2 g; er war in Wasser löslich und schied sich aus der heißen konzentrierten Lösung in Öltröpfchen aus, die nach Zusatz von wenig Alkohol in Lösung gingen; die aus der erkalteten Lösung ausgefallenen farblosen Krystallblätter schmolzen bei 107 bis 110°. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett; der Mischschmelzpunkt mit *p*-Oxyacetophenon zeigt keine Depression. Die zweite Krystallisation bestand aus etwas weniger reinem *p*-Oxyacetophenon, die dritte Fraktion — eine äußerst geringe Menge — war größtenteils schmierig, sie gab die Holzspanreaktion mit großer Intensität.

B. Der Ätherrückstand aus saurer Lösung wurde in Wasser gelöst, von etwas Schmiere durch Filtration getrennt; durch Zusatz von Bleiacetatlösung wurde ein Niederschlag erhalten, der, abfiltriert, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde; aus dem Filtrat wurde eine geringe Menge von Krystallen erhalten, die nach entsprechender Reinigung durch

Schmelzpunkt, Eisen-<sup>1</sup> und Bromreaktion, Zersetzung in Phenol und Kohlendioxyd beim Erhitzen zweifellos als Paraoxybenzoesäure erkannt wurden.

C. Es ist nicht gelungen, aus diesem Anteile des Reaktionsproduktes eine krystallinische Substanz zu gewinnen.

2. 5 g Scutellarein wurden mit 150 cm<sup>3</sup> 25prozentiger Kalilauge durch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; es entstand dann auf Zusatz von Säure zu einer Probe nur mehr geringe Trübung. Die alkalische Flüssigkeit, welche, wenn auch nicht stark, so doch unverkennbar nach Acetophenon roch, wurde im Wasserdampf destilliert, dann mit Schwefelsäure angesäuert, von etwas Schmiere filtriert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Das Wasserdampfdestillat, das nach Acetophenon roch, wurde ausgeäthert, der minimale, kaum sichtbare, ölige Ätherrückstand mit Alkohol aufgenommen und mit je einem Tropfen Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure versetzt; nach längerem Stehen hatten sich einige Nadelchen ausgeschieden, die wohl Acetophenonphenylhydrazon gewesen sein dürften, aber selbst zu einer Schmelzpunktbestimmung nicht hinreichten. Der Ätherrückstand enthielt im wesentlichen nur *p*-Oxyacetophenon, daneben aber auch eine Substanz, die die Phloroglucin-Holzreaktion deutlich zeigte. Die Reindarstellung des ersteren gelang auf dieselbe

---

<sup>1</sup> Über das Verhalten der Paraoxybenzoesäurelösungen gegen Eisenchlorid sagt der Entdecker der Säure Saytzeff (Liebig's Annalen, 127, 133 [1863]): »sie gibt damit einen gelben amorphen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst«. Barth hingegen sagt (Liebig's Annalen, 134, 27 [1865]): »sie gibt mit Eisenchlorid eine schwach gelblich-bräunliche Färbung«. In die meisten Handbücher (Beilstein, Meyer-Jakobson, H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, Th. Weyl, Methoden der organischen Chemie) ist die Angabe Saytzeff's übergegangen, obwohl sie zweifellos falsch ist und die Barth'sche Beobachtung den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Wenn man zu einer wässrigen Lösung von Paraoxybenzoesäure Eisenchloridlösung zufließen läßt, so kann man braune Schlieren (nicht Niederschlag) beobachten, die beim Schütteln natürlich verschwinden; die Lösung färbt sich gelblich-bräunlich, wie Barth beschreibt; auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid nimmt die Farbenintensität zu, so daß die Flüssigkeit, bei Anwendung von kalt gesättigter Paraoxybenzoesäurelösung, dunkel rotbraun erscheint, wenn das Maximum erreicht ist.

Weise wie bei Versuch 1. Die zweite Substanz, die nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein konnte, zu isolieren, gelang nicht.

3. 3 g Scutellarein und 130 cm<sup>3</sup> zwölfprozentiger Kalilauge wurden gekocht; Acetophenongeruch ist erkennbar. Der Kühler wurde umgekehrt und ein Teil des Wassers abdestilliert, dann wurde unter Rückfluß weiter gekocht, bis (nach 3 Stunden) Säure keine Fällung gab. Die alkalische Flüssigkeit roch nicht mehr nach Acetophenon, das vollständig ins Destillat übergegangen war. In diesem Falle konnte bei der Behandlung wie im Versuche 2 der Schmelzpunkt des Acetophenonphenylhydrazons gerade noch beobachtet werden; er lag bei 100° statt bei 105°, doch war die entstandene Menge dieses Körpers minimal. Auch bei diesem Versuche wurde *p*-Oxyacetophenon in beträchtlicher Ausbeute — etwas über 1 g Rohprodukt — isoliert und wieder eine kleine Quantität einer die Phloroglucinreaktion liefernden Substanz.

Schließlich wurden noch mit je 3 g Scutellarein zwei Kalischmelzen ausgeführt, das eine Mal 50 g Ätzkali und wenig Wasser angewendet, die Temperatur nicht über 210° gesteigert und nur kurze Zeit erhitzt; im zweiten Falle kamen 25 g Kaliumhydroxyd zur Anwendung, wurde höher erhitzt und die Einwirkung bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung fortgesetzt. Im ersten Versuch wurden in üblicher Weise wenig *p*-Oxyacetophenon neben *p*-Oxybenzoesäure, im zweiten nur die genannte Säure als Zersetzungsprodukt aufgefunden, in beiden Fällen aber war wieder die Substanz entstanden, welche die Holzspanreaktion gibt, ohne daß dieselbe faßbar gewesen wäre.

Wir haben uns bemüht, aus den bei sämtlichen Kalispaltungen erhaltenen Partien, welche die dem Phloroglucin eigentümliche Holzspanreaktion geben, die diese Reaktion veranlassende Verbindung zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden dieselben vereinigt in Wasser gelöst und die braune Lösung so lange mit Bleizucker versetzt, als der entstandene Niederschlag dunkel gefärbt war; die Fällung wurde beseitigt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde im Kohlendioxydstrome, zuletzt im Vakuum



eingedunstet und die konzentrierte, trotz aller Vorsichtsmaßregeln braun gewordene Lösung über Schwefelsäure ins Vakuum gestellt. Bald schieden sich haarfeine Kryställchen aus, die zusammenhängende Krusten auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildeten. Der eingedunstete Rückstand gab die Holzsäurereaktion nur mehr schwach, aber deutlich, so daß es den Anschein hatte, daß die Hauptmenge der Substanz mit dem Bleiniederschlag entfernt worden und daher leider verloren war. Der Schmelzpunkt der Substanz, von der nur eine geringe Menge vorgelegen und die gewiß noch nicht rein gewesen ist, lag bei zirka  $140^{\circ}$ . Die wässrige Lösung dieses Körpers zeigte auf Zusatz von Eisenchlorid zunächst einen ganz schwachen grünen Stich, der sofort verschwand und einer zwiebelroten Färbung Platz machte, die auch vergänglich ist; das Eisenchlorid wurde dabei reduziert. Bleizucker erzeugte nur eine schwache Trübung, keinen Niederschlag; Anilinchlorhydrat und Kaliumnitrit erzeugten — schon in äußerster Verdünnung, genau so wie bei Phloroglucin — zuerst Gelbfärbung, dann Niederschlag eines Benzolazoproduktes, der wohl rötlich ist, aber, wie wiederholte Parallelversuche ergaben, stets viel heller gefärbt ist als bei Phloroglucin. Kalilauge färbt Lösungen dieses Körpers kirschrot.

Wir sind leider nicht in der Lage, weitere Auskunft über diese Verbindung zu geben; ihr Verhalten erinnert in mancher Beziehung an das 1,3,4,5-Tetraoxybenzol Öttinger's,<sup>1</sup> ohne daß volle Übereinstimmung vorhanden wäre. Zunächst unterscheidet sich dieses Phenol nach Öttinger durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker von der beschriebenen Substanz; übereinstimmend ist die Eisenreaktion und die Art, in welcher die Substanz sich aus wässriger Lösung ausscheidet. Da wir, wie aus nachstehendem hervorgeht, schwerwiegende Argumente dafür ins Feld führen können, daß dieses Tetraoxybenzol bei der Kalispaltung des Scutellareins entstehen dürfte, sind wir der Ansicht, daß die etwa der Zersetzung entgangene kleine Quantität dieses überaus unbeständigen Körpers sich größtenteils in dem leider verloren gegangenen Bleiniederschlag

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 256 (1895).



befunden haben dürfte und daß in der in Rede stehenden Substanz vielleicht noch geringe Mengen davon enthalten sein könnten. Wir haben uns übrigens überzeugt, daß das Öttingersche Tetraoxybenzol, das wir in kleiner Menge bereitet haben, die Holzspanreaktion genau so wie Phloroglucin gibt, was Öttinger nicht angibt.

Die Untersuchung soll in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Es ist bei der Besprechung der Einwirkung von Ätzkali auf Scutellarin gesagt worden, daß sich in einzelnen Partien der Spaltungsprodukte Andeutungen dafür ergaben, daß, wenn auch nur in sehr kleinen Spuren, Protokatechusäure oder Brenzkatechin vorhanden gewesen seien, die sich durch die grüne Reaktion mit Eisenchlorid verrieten. Wir haben auf diese Substanzen gewissenhaft auch unter den Zersetzungsprodukten des Scutellareïns gefahndet, ohne daß wir je nur die geringste Spur einer grünen Eisenreaktion hätten wahrnehmen können. Dieser Umstand schien uns die Berechtigung zu der Behauptung zu geben, daß die Protokatechusäure, beziehungsweise das Brenzkatechin ihre Entstehung nicht orthodihydroxylierten Verbindungen verdanken, welche, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, unser Scutellareïn verunreinigen würden. Wir führen dieselbe vielmehr auf das zweite bei der sauren Hydrolyse entstandene Spaltungsprodukt des Scutellarins zurück — die Glucuronsäure —, welche, wie bereits Thierfelder<sup>1</sup> festgestellt hat, bei der Einwirkung von Ätzkali sowohl Protokatechusäure als auch Brenzkatechin entstehen läßt.

### Die Struktur des Scutellareïns.

Schon das allgemeine Verhalten des Scutellareïns kennzeichnet diese Verbindung als einen Abkömmling des Flavons. Es ist den zahlreichen gelben Farbstoffen dieser Gruppe durchaus ähnlich, deren gründliches Studium und Aufklärung man den umfassenden und schönen Untersuchungen namentlich Herzig's, Kostanecki's und A. G. Perkin's verdankt und

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 13, 280 (1889).

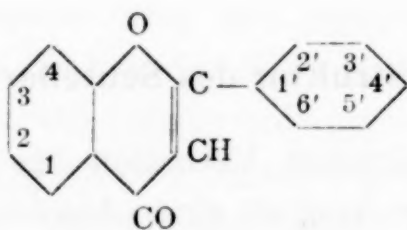
welche von Kostanecki und seinen Schülern zum großen Teile synthetisch dargestellt worden sind.

Es sprechen hierfür zunächst seine Farbstoffnatur, ferner die Eigenschaft, sowohl mit Säuren als auch mit Metallen Salze zu bilden, und insbesondere der Verlauf der Zersetzung durch Laugen. Der Umstand, daß bei der schonungsvollen Behandlung mit wässerigen Alkalien *p*-Oxyacetophenon glatt in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht, gestattet den sicheren Schluß, daß das Scutellarein ein Flavonderivat im engeren Sinne sei; es kann kein Flavonol sein.

In Übereinstimmung hiermit steht, daß es resistent gegen Silber- und Fehling'sche Lösung ist, wenigstens konnten wir hierüber bei Flavonderivaten nirgends eine Angabe finden; nur von Apigenin heißt es ausdrücklich,<sup>1</sup> daß es nicht reduziert; bei den Flavonolen hingegen wird in der Regel deren Reduktionsvermögen hervorgehoben.

Durch die Darstellung eines Tetraacetylproduktes ist erwiesen, daß vier Hydroxylgruppen in dem Molekül enthalten sind. Von diesen lassen sich drei verhältnismäßig leicht, die vierte nur schwer methylieren. Nimmt man noch hinzu, daß das zweite Spaltungsprodukt, das allerdings bisher nicht isoliert werden konnte, die Holzspanreaktion des Phloroglucins zeigt, so ist die Stellung dreier Hydroxylgruppen durch die beobachteten Tatsachen als sicher ermittelt anzusehen.

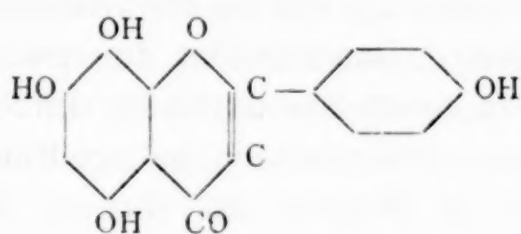
Legen wir der Betrachtung die üblichen Bezeichnungen zugrunde, so ergibt sich an der Hand der Strukturformel des Flavons nachstehendes:



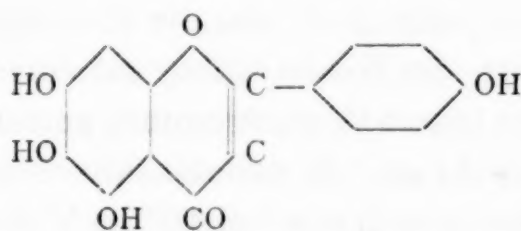
Ein Hydroxyl befindet sich in Stellung 4', denn es entsteht aus dem Scutellarein Paraoxybenzoesäure und *p*-Oxyacetophenon; ein zweites nimmt die Stellung 1 ein, denn es ist

<sup>1</sup> B., 9, 1124 (1876).

schwer methylierbar; das dritte muß die Stellung 3 haben wegen der Phloroglucinreaktion des zweiten Spaltungsproduktes. Da das vierte Hydroxyl weder in dem Benzol- noch in dem Pyronkern stehen kann, so bleibt für dasselbe nur die Wahl zwischen den Orten 2 und 4 und es ergeben sich daher zwei mögliche Formeln für das Scutellarein, zwischen welchen vorläufig auf Grund des experimentellen Materials die Entscheidung zu treffen nicht möglich ist.



oder



Das Scutellarein ist daher entweder 1,3,4,4'-Tetraoxyflavon oder 1,2,3,4'-Tetraoxyflavon.

Es sei bemerkt, daß das 1,2,3,5-Tetraoxybenzol Öttinger's,<sup>1</sup> das wir uns selbst hergestellt haben, die Holzspanreaktion in gleicher Art gibt wie das Phloroglucin und daß es sich auf Zusatz von Barytwasser zuerst rot, dann sehr rasch grün färbt; die Rotfärbung kann leicht übersehen werden, wenn man nicht scharf beobachtet. Bromwasser oder besser Bromdampf vertieft die grüne Farbe. Wenn man mit Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit violett. Kein anderes mehrwertiges Phenol zeigte, soweit uns solche zur Verfügung standen, ein ähnliches, an das des Scutellarins und insbesondere des Scutellareins erinnerndes Verhalten.

Vom Oxyhydrochinon stand uns ein käufliches, stark gefärbtes Präparat zu Gebote; dieses färbte sich mit Barythydrat intensiv violett. Pyrogallol zeigte schmutzigviolette,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 16, 256 (1895).



Phloroglucin fast keine Färbung, weder mit Bariumhydroxyd noch bei Zutritt von Bromdampf.

### Glucuronsäure.

Die von der Hydrolyse des Scutellarins stammenden Flüssigkeitsmengen, die für je 5 g hydrolysierten Farbstoff durchschnittlich 230 g Schwefelsäure enthielten, mußten nun von dieser befreit werden. Dies geschah nach entsprechender Verdünnung mit Wasser durch reinstes Bariumcarbonat. Es waren daher auf rund 2 g des zu erwartenden löslichen Spaltungsproduktes 550 g Bariumsulfat zu erwarten. Wir haben je 5 l Flüssigkeit in einem Standzylinder durch ein mit Elektromotor angetriebenes Rührwerk in heftige Bewegung gebracht und partienweise in Wasser zu dickem Brei angerührtes Bariumcarbonat bis zur Neutralität eingetragen. Der Niederschlag setzte sich sehr gut<sup>1</sup> ab, die Flüssigkeit wurde dann abgehebert, filtriert, der Niederschlag auf einer großen Nutsche abgesaugt und mit lauem Wasser einmal gewaschen. Wir haben auf diese Weise mehr als 1 hl nahezu farbloser Filtrate erhalten, die neutral reagierten und nun bei 40° im Vakuum eingedampft wurden. Schließlich wurde, als nur mehr 200 cm<sup>3</sup> übrig waren, von geringen Ausscheidungen durch Filtration getrennt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure zur Trockene gebracht.

Der Rückstand war ganz fest, nicht krystallinisch, gelb gefärbt, schmeckte nicht süß und hinterließ auf dem Spatel viel Asche, die wir aber glaubten auf Verunreinigungen zurückführen zu müssen, welche durch die enormen Massen des erforderlichen Bariumcarbonates in die Lösung hineingebracht worden sein konnten. Die Lösung ist rechtsdrehend. Eine kleine Quantität der Substanz reduzierte ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, sie gab die Böttger'sche Probe, die Pikraminsäurereaktion. Die Molisch'schen Zuckerproben mit Thymol und Naphthol,<sup>2</sup> ebenso die Probe mit Menthol und

<sup>1</sup> Dies ist nicht der Fall, wenn man zur Neutralisation Bariumhydroxyd verwendet.

<sup>2</sup> Es sei bemerkt, daß die Reaktion mit  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure je nach Umständen die violette Färbung gab, wie sie die Zucker zeigen, oder die grüne, die dem Scutellarin eigentümlich ist. Dieses Verhalten fand seine befriedigende Aufklärung und wir kommen darauf im späteren noch zurück.



Campher fielen positiv aus; beim Kochen mit Kalilauge bräunt sich die Lösung der Substanz, wir mußten hiernach der Meinung sein, es läge ein mit Salzen verunreinigter Zucker vor.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Wir versuchten daher sofort ein Osazon herzustellen: 2 g des Rückstandes wurden in 200  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst, 4 g gereinigtes Phenylhydrazin und 10  $\text{cm}^3$  50prozentige Essigsäure zugesetzt und die Flüssigkeit auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Nach 2 bis 3 Minuten trübte sich die Flüssigkeit, nach 10 Minuten war eine beträchtliche Menge eines orangegelben Niederschlages entstanden, der abfiltriert und gewaschen wurde. Die Substanz erwies sich als sehr schwer löslich in Pyridin, das im wesentlichen nur wenig färbende Substanz aufnimmt. Das Unlösliche ist hell zitronengelb, unter dem Mikroskop erscheint es als aus kleinen Kugeln bestehend, von zumindest zweifelhafter krystallinischer Beschaffenheit. Versetzt man die Pyridinlösung mit viel Benzol, so scheidet sich noch etwas von der Substanz aus; der Zersetzungspunkt liegt bei 192 bis 195°.

Bei der Analyse stellte sich heraus, daß 22% der eingewogenen Substanz als Bariumcarbonat im Schiffchen zurückgeblieben waren, so daß es nicht zu bezweifeln war, daß die Verbindung das Osazon eines Bariumsalzes ist, das durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt wird.

0.1552 g Substanz gaben 0.2744 g Kohlendioxyd, 0.0684 g Wasser und 0.0340 g Bariumcarbonat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3 (= \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$
		$\text{COO Ba}$
C .....	49.57	49.12
H .....	4.89	4.32
Ba .....	15.24	15.63

Die Analyse stimmt ziemlich gut auf das Bariumsalz des Phenylsazons einer Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , welches die Formel der Glucuronsäure ist. Neuberg und Neimann<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 44, 112 (1905).

haben deren Bariumsalz aus dem von ihnen dargestellten Phenylosazon der Glucuronsäure bereitet, aber nicht analysiert.

Die Substanz gibt mit  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure die schöne und empfindliche smaragdgrüne Reaktion, welche auch das Scutellarin gibt. Es war nun unsere Aufgabe, die Vermutung, daß das zweite Spaltungsprodukt Glucuronsäure sei, auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Ein Teil unseres Bariumsalzes wurde nun in Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses zerlegt, dann wurde vom Bariumsulfat abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde dann ausgeäthert, um zu sehen, ob eine in Äther lösliche Säure vorliegt; der Ätherrückstand bestand nur aus Spuren einer öligen Substanz.

Die vom gelösten Äther befreite Flüssigkeit ( $200\text{ cm}^3$  aus etwa  $3\text{ g}$  Bariumsalz) wurde mit  $2.5\text{ cm}^3$  reinen Phenylhydrazins und dem gleichen Volumen 50prozentiger Essigsäure versetzt, kurze Zeit am Wasserbad erwärmt, dann erkalten gelassen; es scheidet sich ein gelber Niederschlag, mikroskopische, feine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die bei  $117^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Dem Filtrate wurde abermals die gleiche Menge Phenylhydrazin und 50prozentige Essigsäure zugesetzt, worauf abermals ein Niederschlag entstand, und dies noch mehrmals fortgesetzt.<sup>1</sup> Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen waren  $117$ ,  $125$ ,  $118$ ,  $110$ ,  $110^\circ$ ; sie sind übrigens wegen der stattfindenden Zersetzung nicht gut zu beobachten; die beiden letzten, tiefer schmelzenden Fraktionen waren dunkel gefärbt.

Die Substanz macht den Eindruck vollkommener Homogenität, sie hinterläßt keine Asche. Die ersten vier Fraktionen (Schmelzpunkt  $117$  bis  $125^\circ$ ) wurden aus etwas Pyridin enthaltendem Wasser umkrystallisiert; die auskrystallisierte Substanz schmolz dann bei  $123^\circ$  unter Zersetzung. Man kann sie

---

<sup>1</sup> Der von Milrath im Prager Laboratorium festgestellten Tatsache (Monatshefte für Chemie, 29, 337 [1908]), daß Phenylhydrazin in einer siebenprozentigen Lösung von Essigsäure noch Acetylphenylhydrazin entstehen läßt, Rechnung tragend, wurde durch entsprechende Verdünnung mit Wasser dafür gesorgt, daß diese Essigsäurekonzentration während der ganzen Dauer des Versuches nicht überschritten werde.

auch aus reinem kochenden Wasser umkrystallisieren, aber dabei wird ein Teil zersetzt, der sich als dunkelbraune Schmiere abscheidet; filtriert man die heiße Lösung durch ein nasses Filter, so krystallisiert die Substanz beim Erkalten scheinbar unverändert aus, der Schmelzpunkt liegt bei  $122^{\circ}$ . Kocht man aber die wässrige Lösung anhaltend, so findet weitergehende Zersetzung statt und es entstehen Substanzen, die sich erst bei höherer Temperatur verflüssigen; einmal wurde  $155^{\circ}$  als Schmelztemperatur beobachtet.

Dieser Körper wurde wiederholt dargestellt; er entsteht, wenn auch sehr langsam, auch beim Stehen der mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzten Flüssigkeit in der Kälte.

Die Substanz löst sich in verdünnter Lauge, scheinbar unter teilweiser Zersetzung; Säurezusatz bewirkt wieder gelbe Ausscheidung, auch kalte Sodalösung nimmt sie, wenn auch langsam auf. Versetzt man die wässrige Lösung mit Barytwasser, so fällt eine gelbe Substanz aus, welche dem analysierten Bariumsalz durchaus ähnlich ist und denselben Zersetzungspunkt hat. Zu demselben Salze gelangt man auch durch Fällung der Lösung in mit etwas Pyridin versetztem Wasser; es bildet sich auch, wenn man die stark verdünnt essigsaure Lösung mit essigsaurem Barium versetzt.

Mit  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure erhält man dieselbe grüne Färbung wie mit Scutellarin, mit einem geringen Stich ins Bräunliche, wohl durch das Phenylhydrazin verursacht.

- I.  $0.3042\text{ g}$  Substanz gaben  $0.6424\text{ g}$  Kohlendioxyd und  $0.1247\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.2011\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4276\text{ g}$  Kohlendioxyd.  
 III.  $0.2091\text{ g}$  Substanz gaben bei  $t = 19^{\circ}$  und  $B = 741.1\text{ mm}$   $28.4\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3 (= \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$   COOH
C .....	57.59	57.91	—	58.06
H .....	4.55	—	—	5.38
N .....	—	—	15.22	15.05

Die bei den Analysen ermittelten Zahlen stehen in Übereinstimmung mit jenen, die sich für das beschriebene Bariumsalz



ergeben hatten, und die Substanz muß demnach als das Osazon einer Säure  $C_6H_{10}O_7$  angesehen werden.

Das aus der wässerigen Lösung durch Barytwasser gefällte Salz dieses Osazons wurde nach gründlichem Waschen mit sehr verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser und nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  analysiert.

0.2283 g Substanz gaben 0.0502 g Bariumcarbonat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_7O_3 (= N.NHC_6H_5)_2$   COO ba
Ba .....	15.30	15.05

Durch dieses Ergebnis ist nachgewiesen, daß die Substanz mit dem Zersetzungsprodukt von  $122^\circ$  ein Osazon einer Säure  $C_6H_{10}O_7$  ist, welche die gleiche Zusammensetzung mit der Glucuronsäure besitzt oder Glucuronsäure selbst ist.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glucuronsäure und auf Glucuron ist schon wiederholt studiert worden:

Thierfelder<sup>1</sup> hat durch Einwirkung von Glucuronsäureanhydrid auf Phenylhydrazin keine brauchbaren Produkte erhalten können, hingegen aus den Alkalisalzen der Säure eine krystallinische Verbindung, die bei  $114$  bis  $115^\circ$  schmilzt, isoliert. Die Analysenresultate stimmten jedoch nicht auf das reine Osazon der Glucuronsäure, sondern auf eine Verbindung, die man sich durch Aneinanderlagerung je eines Moleküls dieses Osazons und seines Phenylhydrazinsalzes entstanden zu denken hat.

Gejer,<sup>2</sup> dessen Abhandlung uns nicht zugänglich war, hat, wie Paul Mayer<sup>3</sup> ausführt, weder Analysen noch Schmelzpunkt seiner Hydrazinverbindung angegeben.

Hirschl<sup>4</sup> erhielt aus glucuronsaurem Natrium eine bei  $110$  bis  $114^\circ$  schmelzende Verbindung, wenn er nur eine

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 11, 395 (1887).

<sup>2</sup> Wiener med. Presse, 30, 1686 (1889).

<sup>3</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 29, 59 (1900).

<sup>4</sup> Ebenda, 14, 383 (1890).



Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzte; bei halbstündigem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt des Produktes bei 107 bis 108° beobachtet, nach einstündigem Erwärmen bei 150°. Er hat also ähnliche Beobachtungen gemacht wie wir. Analysen Hirschl's liegen nicht vor.

Mayer<sup>1</sup> erhielt je nach der Menge des angewandten Phenylhydrazins (1, 2 oder 3 Mol) Substanzen, die bei 104 bis 110°, bei 199 bis 205°, nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 210 bis 217° und bei 159 bis 164°, sämtlich unter Zersetzung schmolzen. Die Zusammensetzung dieser Substanzen auf ein homogenes Derivat zurückzuführen, war nicht möglich.

Zuletzt haben sich Neuberg und Neimann<sup>2</sup> mit diesem Gegenstande befaßt; sie kamen zu dem Schlusse, daß es unmöglich ist, auf dem üblichen Wege der Osazondarstellung durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Osazon der Glucuronsäure darzustellen, da es unzweifelhaft mit einer oder mehreren der zahlreichen möglichen Verbindungen der Glucuronsäure mit Phenylhydrazin gemischt ist. Bei Anwendung eines früher von Wohl und Neuberg<sup>3</sup> empfohlenen Verfahrens zur Darstellung sehr empfindlicher Hydrazinverbindungen (Erwärmen im Brutschrank auf 40°) gelang es aber den genannten Forschern, eine Substanz zu gewinnen, die bei 200 bis 202° schmilzt und deren Analyse scharf der Zusammensetzung des Glucuronsäurephenylosazons entspricht; sie haben auch die saure Natur ihrer Verbindung dadurch festgestellt, daß sie mit Barythydrat und Bleiessig Fällungen der entsprechenden Salze erhielten.

Unsere Osazonsäure vom Schmelzpunkt 123° hat dieselbe Zusammensetzung wie die Osazonglucuronsäure von Neuberg und Neimann, die bei 200 bis 202° schmilzt, woraus der Schluß zu ziehen wäre, daß unser saures Spaltungsprodukt des Scutellarins nicht Glucuronsäure ist.

Diesen Schluß ohne weiteres zu ziehen, konnten wir uns nicht entschließen, weil wir uns inzwischen überzeugt hatten, daß reines Glucuron, das wir der Liebenswürdigkeit des Herrn

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 44, 111 (1908).

<sup>3</sup> B., 33, 3108 (1900).

Prof. Hans Horst Meyer in Wien verdanken, in wässriger Lösung mit  $\alpha$ -Naphthol und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dieselbe Farbenreaktion wie Scutellarin und wie die Salze unseres sauren Spaltungsproduktes gibt. Wir haben uns deshalb, da wir auf die Aufklärung der Diskrepanz zwischen unseren Beobachtungen an dem Osazon und jenen von Neuberg und Neimann vorläufig nicht eingehen wollten, bemüht, die Frage, ob das saure Spaltungsprodukt des Scutellarins Glucuronsäure ist, auf anderem Wege zur Entscheidung zu bringen.

Identifizierung der Glucuronsäure. Es ist bereits mitgeteilt worden, daß die Lösungen des aus dem Hydrolyseprodukte gewonnenen Bariums Salzes rechtsdrehend sind, daß sie ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduzieren.

Fällt man das Barium genau mit Kaliumsulfat aus, so kristallisiert die filtrierte Lösung beim Eindunsten im Exsikkator zum großen Teil aus;<sup>1</sup> daneben sind sirupöse Massen, die wahrscheinlich bei der Hydrolyse entstandene Reversionsprodukte sind, auf deren Bildung aus Glucuronsäure unter dem Einflusse selbst von verdünnter Schwefelsäure schon Neuberg<sup>2</sup> aufmerksam gemacht hat.

Die Lösung des Kaliumsalzes und wir können hinzufügen auch jene der freien Säure gibt mit Bleizucker einen Niederschlag; wenn dieser keine Fällung mehr erzeugt, gibt Bleiessig noch eine sehr starke weiße Fällung. Auch Barytwasser im Überschuß erzeugt einen Niederschlag.

Bei der Destillation mit Salzsäure ist die Bildung von Furfur in sehr deutlicher Weise in der üblichen Art nachgewiesen worden.

Die allerdings nicht eindeutigen Farbenreaktionen mit Orcin und Phloroglucin fielen positiv aus. Auch die von B. Tollens<sup>3</sup> empfohlene Reaktion auf Glucuronsäure mit Naphthoresorcin verlief bei unserem Präparate völlig übereinstimmend

---

<sup>1</sup> Glucuronsaures Kalium kann leicht im kristallisierten Zustand erhalten werden.

<sup>2</sup> B., 33, 3316 (1900).

<sup>3</sup> B., 41, 1788 (1908).

auch bezüglich des Spektralfundes. Nach Mandel und Neuberg<sup>1</sup> kommt aber diese Reaktion noch zahlreichen anderen Keton- und Aldehydsäuren zu, auch dem Allantoin und vielen anderen komplizierter gebauten Verbindungen, so daß ihr Zutreffen nicht als unbedingter Beweis dafür gelten kann, daß Glucuronsäure tatsächlich vorliege. Die Seliwannoff'sche Reaktion gibt, nach Ofner's<sup>2</sup> Vorschrift ausgeführt, unsere Säure nicht.

Neuberg<sup>3</sup> hat eine Reaktion auf Glucuronsäure angegeben, die auf der Bildung einer Verbindung unaufgeklärter Struktur mit *p*-Bromphenylhydrazin beruht, deren Schmelzpunkt bei 236° liegt; die Substanz entsteht nach Neuberg<sup>4</sup> aus der freien Glucuronsäure oder ihren Salzen in essigsaurer Lösung. Wir haben, genau der Vorschrift Neuberg's folgend, den Versuch mit einer Lösung unseres Kalisalzes ausgeführt; die Erscheinungen, die wir dabei beobachten konnten, stimmen in allen Details vollkommen mit den von dem genannten Forscher geschilderten überein. Wir erhielten so wie er, nach dem Auskochen mit Alkohol, eine leuchtend hellgelbe, krystallinische Masse, die aber stets Asche hinterließ; der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei einem Versuche bei 210 bis 216°, also etwas höher als bei Neuberg,<sup>5</sup> der 200 bis 216° fand, bei den übrigen etwas tiefer. Die Substanz ist in Pyridin-Alkoholgemisch linksdrehend, wie Neuberg's Verbindung.<sup>6</sup>

Obwohl das Verhalten unserer Säure eine nahezu vollkommene Übereinstimmung mit jenem der Glucuronsäure zeigt, wollten wir doch auf den Versuch nicht verzichten, wenn möglich aus unserem Reaktionsprodukte reines Glucuron zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke haben wir den letzten Rest unseres Bariumsalzes genau nach der Vorschrift behandelt, welche

---

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschrift, 13, 148 (1908).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 611 (1904).

<sup>3</sup> B., 32, 2395 (1899).

<sup>4</sup> B., 33, 3319 (1900) und Ergebnisse der Physiolog. III, 1. Abt., 392 (1904)

<sup>5</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 29, 261 (1900).

<sup>6</sup> B., 32, 3286 (1899).



Neuberg<sup>1</sup> bei der Darstellung dieses Körpers aus den Produkten der Hydrolyse der Euxanthinsäure vortreffliche Resultate ergeben hat.

Das Salz wurde in Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuß  $\frac{1}{2}$  normaler Schwefelsäure zerlegt, das Bariumsulfat abfiltriert, die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure mit etwas mehr als der erforderlichen Menge  $\frac{1}{5}$  normalem Barythydrat ausgefällt und die Lösung im Vakuum bei 40° zum dünnen Sirup eingedampft; dieser wurde dann in die etwa fünffache Menge heißen Alkohols eingegossen, von dem ausgeschiedenen Bariumsalz und Reversionsprodukten durch Filtration getrennt und die alkoholische Lösung wieder im Vakuum zu Sirup eingedunstet. Schon über Nacht hatten sich Krystalle ausgeschieden, die unter dem Mikroskope die charakteristischen Formen des Glucurons zeigten. Nachdem eine größere Menge zur Ausscheidung gekommen war, wurde der Sirup auf die Tonplatte gebracht. Die Krystalle, auf frischer Tonplatte einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, schmolzen dann unter Zersetzung bei 170° unter vorangehendem Sintern.

Nachdem die Substanz aus kochendem Essigester umkrystallisiert worden war, aus welchem sie in glashellen, farblosen Krystallen ausschied, schmolz sie bei 175°, zersetzte sich unmittelbar nach dem Schmelzen; genau gleich verhielt sich das von Herrn H. H. Meyer zur Verfügung gestellte Glucuron und auch das Gemisch der beiden Präparate verflüssigte sich bei derselben Temperatur.

Es kann somit, als mit absoluter Sicherheit festgestellt, erklärt werden, daß das Scutellarin bei der Hydrolyse neben Scutellarein als zweites Spaltungsprodukt Glucuronsäure liefert.

---

Die Glucuronsäure ist bis vor kurzem nur als Produkt des tierischen Stoffwechsels aufgefunden worden; sie ist ein normaler Bestandteil des tierischen Harnes, in welchem sie als »gepaarte Glucuronsäure« vorkommt. Noch vor kurzem hat

---

<sup>1</sup> B., 33, 3315 (1900).



Czapek<sup>1</sup> die Meinung ausgesprochen, »sie dürfte im Pflanzenreiche wahrscheinlich noch gefunden werden.« Euler<sup>2</sup> schreibt noch 1908: »Glucuronsäure ist ein natürliches, doch nicht in Pflanzen gefundenes Oxydationsprodukt der Glucose«. Witsoe und B. Tollens<sup>3</sup> sprachen die Vermutung aus, es könnte Glucuronsäure in den Nebenprodukten der Hydrolyse von gewissen Tragantsorten enthalten sein, »doch wagen wir keine bestimmte Aussage«, sagen die Autoren. Der erste Fall, in welchem Glucuronsäure als Paarling in einem Pflanzenstoffe sichergestellt wurde, ist die Glycyrrhizinsäure,<sup>4</sup> von welcher Tschirch und Cederberg<sup>5</sup> sowie Tschirch und Gauchmann<sup>6</sup> nachgewiesen haben, daß sie bei der Hydrolyse in ein Molekül Glycyrrhetinsäure und zwei Moleküle Glucuronsäure gespalten wird.

### Die $\alpha$ -Naphtholreaktion.

Vor 24 Jahren hat Molisch<sup>7</sup> zwei neue Zuckerreaktionen von hoher Empfindlichkeit entdeckt, die seither allgemein im Gebrauche stehen und in zahlreichen Fällen vortreffliche Dienste geleistet haben. Die eine, mit der wir uns zu beschäftigen haben, besteht bekanntlich in einer tief violetten Färbung mit einem Stich ins Purpurne, welche Zuckerlösungen mit alcoholischem  $\alpha$ -Naphthol und konzentrierter Schwefelsäure gibt. Die Reaktion ist charakteristisch für Zucker und auch für

---

<sup>1</sup> Biochemie der Pflanzen, Gustav Fischer, I. Bd., 202 (1905).

<sup>2</sup> Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie, I, 47.

<sup>3</sup> B., 33, 142 (1900).

<sup>4</sup> Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß, während bekanntlich bisher nur linksdrehende gepaarte Glucuronsäuren beobachtet worden sind, die Glycyrrhizinsäure nach Tschirch und Gauchmann und nach Cederberg (Dissertation, Bern 1907) inaktiv befunden worden ist. Die aus der inaktiven Glycyrrhizinsäure abgespaltene Glucuronsäure lieferte aber das Neuberg'sche *p*-Nitrophenylhydrazinderivat stark linksdrehend. Es dürfte schwer fallen, diese beiden Beobachtungen mit der Theorie in Einklang zu bringen.

<sup>5</sup> Arch. der Pharm., 245, 97 (1907).

<sup>6</sup> Ebenda, 246, 545 (1908).

<sup>7</sup> Monatshefte für Chemie, 7, 198 (1886).

andere Kohlehydrate und für Glukoside anwendbar, da diese durch Schwefelsäure hydrolysiert werden.

Im vorstehenden und auch schon in der ersten Abhandlung Goldschmiedt's über das Scutellarin ist wiederholt gesagt worden, daß das Scutellarin mit dem genannten Reagens unter gleichen Umständen eine smaragdgrüne Färbung gibt. Die gleiche Reaktion zeigt auch das saure Spaltungsprodukt der Hydrolyse, das unzweifelhaft als Glucuronsäure erkannt worden ist, ferner dessen Salze und Derivate, so daß sie als spezifisches Erkennungsmittel für Glucuronsäure gelten kann.

Wir haben nun selbstverständlich auch Glucuronsäure aus Euxanthinsäure, diese selbst, Glucuron, Urochloralsäure, Phenylglucuronsäure der Reaktion unterworfen, Präparate, die uns freundlichst von den Herren Hans Horst Meyer in Wien, Wiechowski und v. Zeynek in Prag überlassen worden sind, wofür ihnen auch hier der Dank ausgesprochen sei. Alle diese Präparate gaben, in wenig Wasser gelöst, beziehungsweise suspendiert, mit zwei Tropfen 15prozentiger alkoholischer  $\alpha$ -Naphthollösung und 4 bis 5  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure versetzt, die grüne Reaktion, ohne daß besondere Vorsichtsmaßregeln bei Ausführung des Versuches erforderlich gewesen wären; nicht so die Glycyrrhizinsäure; Herr Tschirch in Bern hatte die Güte, auf die Bitte des einen von uns eine kleine Probe des Kaliumsalzes dieser Säure zur Verfügung zu stellen. Das Präparat ist krystallinisch und nahezu farblos, Herr Prof. Tschirch schrieb aber, daß er »absolute Reinheit nicht garantieren könne«. Der eine von uns hat deshalb Herrn mag. pharm. Halla veranlaßt, Glycyrrhizinsäure aus dem käuflichen Glycyrrhizinum ammoniacale solub. nach der Vorschrift von Tschirch und Gauchmann darzustellen. Herr Halla stellte uns ein Präparat zur Verfügung, das krystallinisch und nahezu farblos war, sich im Kapillarröhrchen genau so verhielt, wie es von den wiederholt genannten Autoren angegeben wird. Auch dieses Präparat gab nicht ohneweiters die grüne Färbung mit  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure, sondern nur eine rotbraune, nicht sehr intensiv gefärbte Lösung.

Und doch gelingt es auch hier, die Erscheinung eintreten zu lassen, wenn man einige Tropfen einer Lösung des glycyrr-

rhizinsauren Salzes mit ein bis zwei Tropfen der Naphthol-lösung versetzt und das Gemisch vorsichtig über konzentrierte Schwefelsäure schichtet. Läßt man ruhig stehen, so kann man nach kurzer Zeit unter der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten einen sehr deutlichen grünen Saum wahrnehmen, der mit der Zeit an Breite und Farbentiefe zunimmt. Nach etwa einer Stunde ruhigen Stehens kann man die beiden Schichten mischen und dann erhält man eine homogene, smaragdgrüne Lösung. Weniger leicht gelingt es, die Reaktion bei der freien Glycyrrhizinsäure zustande zu bringen, wohl weil diese, in Wasser suspendiert, auf Zusatz der alkoholischen Naphthol-lösung zu einem weichen Klumpen zusammenbackt. Es hat demnach den Anschein, daß das Spaltungsprodukt der Glycyrrhizinsäure, die Glycyrrhetinsäure, indem sie selbst mit konzentrierter Schwefelsäure dunkle Färbungen erzeugt, störend auf die neue Glucuronsäurereaktion wirkt.

Wir wollen nun auf die Ausführung der Reaktion näher eingehen: Eine Spur von Glucuron, in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit zwei Tropfen 15prozentiger alkoholischer  $\alpha$ -Naphthollösung versetzt, gibt auf Zusatz von 2 bis 3  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure die oft erwähnte smaragdgrüne Lösung, die einen Stich ins Blaue hat, wenn die Wassermenge größer ist; stellt man die Probe mit viel Wasser an, so kann die Färbung entschieden blau bis violett und sogar rot sein. Dementsprechend kann man durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der grünen Lösung allmählich alle diese Farben sukzessive hervortreten lassen. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu den verdünnten Lösungen gelingt es, die grüne Färbung zu regenerieren. Dieses Verhalten erklärt es auch, warum wir bei den Lösungen unserer, bei der Hydrolyse des Scutellarins erhaltenen Glucuronsäure je nach Umständen violette oder grüne Lösungen erhalten haben.<sup>1</sup> Läßt man eine grüne Lösung längere Zeit in offenen Gefäßen stehen, so verändert sich ihre Farbe allmählich von der freien Oberfläche aus infolge von Wasseranziehung. Auch beim Erwärmen der grünen Schwefelsäurelösung wird dieselbe violett bis rot. Für den guten Ausfall der Probe ist

---

<sup>1</sup> Siehe die Fußnote auf p. 476.



es daher erforderlich, die Wassermenge nicht zu groß zu nehmen; selbst wenn man es mit verdünnten Lösungen zu tun hat, ist es vorteilhaft, nur ein kleines Volumen anzuwenden. Es ist selbstverständlich, daß wir uns die Überzeugung verschafft haben, daß die Probe nichts gemein hat mit der von Maquenne<sup>1</sup> entdeckten und auch von Bieler und Tollens<sup>2</sup> und Witsoe und Tollens<sup>3</sup> studierten grünen Farbenreaktion, welche alkoholische Schwefelsäure allein mit Methylfurfurol oder mit dieses liefernden Substanzen entstehen läßt.

Auch wäre es eigentlich überflüssig, ausdrücklich hervorzuheben, daß wir zu diesen Versuchen stets ganz reine, insbesondere salpetrigsäurefreie Schwefelsäure verwendet haben; denn darauf hat Neuberg<sup>4</sup> schon vor langer Zeit aufmerksam gemacht, daß Kohlehydrate bei Gegenwart von salpetriger Säure die Probe von Molisch unter gleichzeitigem Entstehen eines hellgrünen Saumes an der Berührungsstelle der beiden Schichten geben. Wir haben uns übrigens überzeugt, daß  $\alpha$ -Naphthol, auch ohne daß Kohlehydrate anwesend wären, mit Schwefelsäure, die salpetrige Säure oder Salpetersäure in extremster Verdünnung enthält, eine intensiv grün gefärbte Lösung gibt, so daß dieses Verhalten geradezu zum Nachweis dieser Säuren dienen kann.

Die Glucuronsäurereaktion ist auch bei Gegenwart nicht allzu großer Mengen von Zucker an dem grünen Ring an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten erkennbar und sie gestattet auch den Nachweis von Glucuronsäure im Harn,<sup>5</sup> worauf an anderer Stelle näher eingegangen werden soll.

### Die Struktur des Scutellarins.

Durch die vorstehenden Darlegungen ist der Beweis erbracht worden, daß das Scutellarin eine glykosidartige Verbindung ist, die bei der Hydrolyse Scutellarein und Glucuron-

---

<sup>1</sup> C. r., 109, 57 (1889).

<sup>2</sup> Liebig's Ann., 258, 122 (1890).

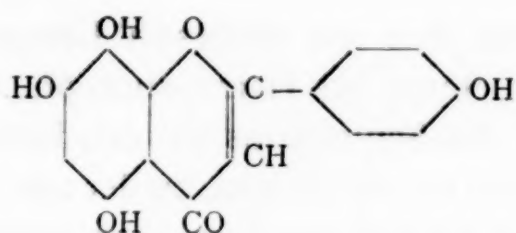
<sup>3</sup> B., 33, 145 (1900).

<sup>4</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 31, 564 (1900).

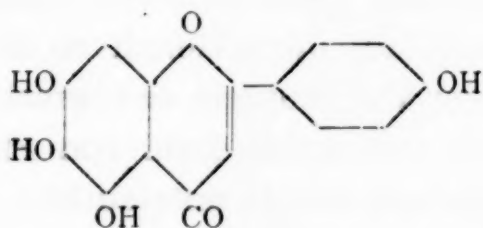
<sup>5</sup> Insoferne er frei von Nitrit und Nitrat ist.



säure liefert. Für die erstere hat sich aus der Untersuchung eine der beiden nachstehenden Formeln ergeben:

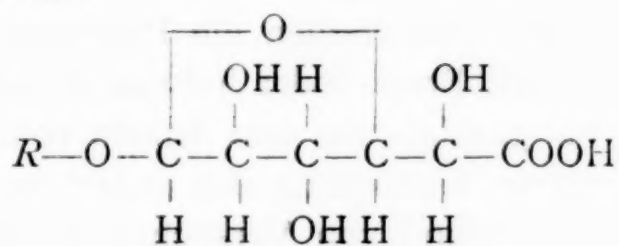


oder



Im Scutellarin muß daher eines der vier Hydroxyle des Scutellarins mit der Glucuronsäure in ätherartiger Verbindung stehen, die wahrscheinlich wie bei den Glucosiden und den anderen gepaarten Glucuronsäuren als Halbacetal aufzufassen ist.

Man kann also vorläufig die Struktur des Scutellarins durch die Formel



zum Ausdruck bringen, wo *R* den Rest des Scutellareins bedeutet.

Auf unseren Wunsch hat Herr Prof. J. Pohl im pharmakologischen Institute der k. k. deutschen Universität einem Kaninchen im Laufe einiger Tage etwa 3 bis 4 g Scutellarein per os beigebracht; wir erwarteten die im Organismus stattfindende Bildung von Scutellarin im Harn des Tieres nachweisen zu können. Herr Pohl, dem wir für seinen Beistand unseren Dank sagen, hat uns den Harn von mehreren der Fütterung folgenden Tagen zur Verfügung gestellt, doch gelang

es nicht, Scutellarin auch nur spurenweise in demselben aufzufinden.

---

Vor kurzem ist eine aus Molisch' Laboratorium hervorgegangene Untersuchung des Herrn stud. phil. Emil Strecker »Das Vorkommen des Scutellarins bei den Labiäten und seine Beziehung zum Lichte«<sup>1</sup> erschienen, zu der wir vom chemischen Standpunkte einige Bemerkungen machen möchten. Strecker hat mit großem Fleiß eine große Zahl von *Scutellaria*-Arten und von anderen Labiäten auf ihren Gehalt an Scutellarin geprüft und dabei auch dessen Verteilung in den verschiedenen Organen berücksichtigt; auch eine große Zahl von Pflanzen, die nicht zu den Labiäten gehören, wurde untersucht.

Es wurde festgestellt, daß Scutellarin in allen untersuchten *Scutellaria*-Arten, außerdem in anderen Labiäten, und zwar in Arten der Gattungen *Teucrium*, *Galeopsis* und *Thymus* vorkommt; in Pflanzen, die nicht zu den Labiäten gehören, konnte es nicht aufgefunden werden.

Zu diesen Feststellungen bediente sich Strecker der Reaktion, die Molisch aufgefunden hat, nämlich Behandlung mit Barytwasser, das bei Scutellarin rostrote Färbung der Kristalle erzeugt; an der Luft werden die Präparate allmählich, auf Zusatz von Chlor-, Brom- oder Jodwasser sofort dunkelgrün. Strecker hat gezeigt, daß eine Anzahl von Flavonfarbstoffen bei der gleichen Behandlung sich anders verhalten, und dies können wir auf Grund von Versuchen an den gleichen Substanzen, die ihm zur Verfügung standen, bestätigen. Trotzdem möchten wir glauben, daß die Schlußfolgerungen, die Strecker aus seinen Untersuchungen gezogen hat, möglicherweise zu weit gehende gewesen sein könnten, und gründen diese Meinung auf das Resultat unserer Untersuchungen.

Es ist klar, daß die Baryt-Bromwasserreaktion auf das im Scutellarinmolekül enthaltene Scutellarein zurückzuführen ist und daß die Glucuronsäure an derselben keinen Anteil hat. Man kann sie höchstens als Beweis dafür gelten lassen, daß ein Körper, welcher mit derselben positiv reagiert, ein Flavon-

---

<sup>1</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., 1909.

derivat, vielleicht auch eine Verbindung anderer Struktur ist, welche einen Benzolkern mit Hydroxylgruppen in derselben relativen Stellung besitzt wie das Scutellarein, gibt ja sogar, wie oben ausgeführt worden ist, Öttinger's Tetraoxybenzol diese Reaktion. Bei der großen Mannigfaltigkeit der bereits bekannten natürlichen Farbstoffe aus der Gruppe der Flavone erscheint es also durchaus nicht ausgeschlossen, vielmehr wahrscheinlich, daß noch solche entdeckt werden, die im Benzolkerne des Chromons dieselbe Zahl und dieselbe Verteilung der Hydroxyle haben könnten wie das Scutellarin, aber im übrigen Hydroxyle in größerer Zahl oder in anderer Stellung oder auch Methoxylgruppen. Solche Körper oder auch das Scutellarin selbst könnten anstatt mit Glucuronsäure mit irgendeinem Zucker glukosidartig verbunden sein und alle diese zahlreichen Möglichkeiten würden voraussichtlich Substanzen entsprechen, denen die Baryt-Bromwasserreaktion genau so eigentümlich sein würde wie dem Scutellarin.

Wenn es also immerhin nicht unwahrscheinlich sein mag, daß die von Strecker als scutellarinführend bezeichneten Pflanzen solches wirklich enthalten, so ist doch der überzeugende und sichere Beweis hierfür nicht erbracht worden.





## Die Elektrizitätsleitung in Krystallen bei hohen Temperaturen

von

**C. Doelter,**

k. M. k. Akad.

(Mit 18 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1910.)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung meiner früheren, im 117. Bande dieser Sitzungsberichte veröffentlichten Untersuchung über die Leitfähigkeit fester Silikate. Die Messungen wurden von Herrn Dr. K. Herold und mir gemeinsam ausgeführt, die Berechnungen sind von Dr. Herold durchgeführt worden; ich danke dem Genannten hiermit für seine Mitarbeit.

In meinen früheren Arbeiten ging ich von der Idee aus, die Dissoziation auch in den Silikatschmelzen nachzuweisen, nachdem ja durch andere Arbeiten, wie die von R. Lorenz u. a. die Elektrolyse<sup>1</sup> der Salze und Schmelzflüsse nachgewiesen war. Daß elektrolytische Dissoziation auch in Silikatschmelzen stattfindet, dürfte nunmehr feststehen, wie denn auch Elektrolyse der Silikate durchführbar ist.

Eine weitere Frage ist jedoch die der elektrolytischen Leitfähigkeit der festen Silikate, die ich in meiner zweiten Abhandlung<sup>2</sup> behandelte; insbesondere ist zu entscheiden, ob in Krystallen überhaupt auch elektrolytische Leitfähigkeit möglich ist, und es mußte daher der Kreis der Untersuchung auch auf

<sup>1</sup> Literatur siehe bei R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905, III.

<sup>2</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad, 117, I (1908), und Zeitschrift für Elektrochemie, 14, Nr. 35 (1908).

andere Stoffe, insbesondere auf Oxyde ausgedehnt werden. Es handelt sich dabei insbesondere um den Verlauf der Temperaturleitfähigkeitskurve bei hohen Temperaturen und um andere Versuche zur Entscheidung der Frage, ob in Krystallen metallische, d. i. Elektronenleitung oder elektrolytische, d. h. also Ionenleitung vorkommt und wie sich die verschiedenen Stoffe in dieser Hinsicht verhalten.

Bei der Entscheidung spielt die Polarisation eine große Rolle und wurde das Augenmerk daher besonders auf die Messung des Polarisationsstromes gerichtet.

Es wurde aber, wie erwähnt, der Kreis der Versuche auch dahin erweitert, daß nicht nur Silikate, sondern andere Salze, wie Wolframit, Baryt, also wolframsaure und schwefelsaure Salze, untersucht wurden, dann auch Oxyde, wie Zinnstein, Saphir, Rutil und Magneteisen, also metallische Körper.

Seit meiner letzten Publikation erschien ein sehr interessanter Aufsatz von J. Königsberger<sup>1</sup> über Elektrizitätsleitung in festen Körpern, auf den ich später zurückkomme.

Ich muß aber auf einige der früheren Arbeiten vorerst eingehen.

Die Ansicht, daß auch im festen Zustand elektrolytische Leitfähigkeit, wenigstens in Salzen und vielen Oxyden, vorhanden sei, dürfte die ältere sein. Am ehesten scheint dies auch für Glas und Porzellan bei höheren Temperaturen durchgedrungen zu sein (abgesehen davon auch bei vielen Salzen). Die Literatur kann hier nicht ausführlich erörtert werden, doch mag auf die Arbeiten von Braun, Graetz, Foussereau, L. Poincaré und Bouty, Warburg hingewiesen werden, sowie auf die neueren, besonders wichtigen von R. Lorenz.

#### **Metallisch leitende Krystalle und elektrolytisch leitende.**

Daß die metallischen Krystalle, zumeist Erze, die undurchsichtig sind, meist auch hohes spezifisches Gewicht haben, sich anders verhalten wie die hellen, durchsichtigen, spezifisch leichteren Salze und Oxyde, war vorauszusehen. Doch waren auch Fälle bekannt, daß metallische Mineralien

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 15, 97 (1909).

elektrolytisch leiten; es hängt dies aber mit dem Vorkommen von Einschlüssen zusammen und sind solche Körper keine wirklichen Elektrolyte, sondern Pseudoelektrolyte, da ihre Leitfähigkeit hervorgerufen wird durch in ihnen enthaltene Einschlüsse fremder Flüssigkeiten, die aber dem betreffenden reinen Stoff nicht zukommen. So zeigte Warburg,<sup>1</sup> daß die Leitfähigkeit von Quarzplatten in der Richtung der optischen Achse durch beigemengtes Natriumsilikat verursacht wird; es dürfte die Ansicht, daß hier feinste Kanäle im Quarz parallel seiner Achse vorhanden sind, richtig sein,<sup>2</sup> es ist ja schon die Ansicht von der Faserstruktur des Quarzes ausgesprochen worden (Michel-Lévy).

Daß bei niederen Temperaturen metallisch leitende Körper durch Wassergehalt, durch Einschlüsse von Lösungen auch elektrolytisch leiten, also »Pseudoelektrolyte« sind, hat O. Weigel<sup>3</sup> nachgewiesen. Andererseits ist es möglich, daß bei Sulfiden feste Lösungen von Metall im Sulfid vorliegen; allerdings müßte sich ein solcher Metallgehalt bei der Analyse als Überschuß zeigen. Solche Überschüsse des Metalls gegenüber der Sulfidformel kennen wir, es sind aber wohl mehr Ausnahmefälle. Bei dem Mineral Magnetkies kommt im Gegensatz dazu ein Überschuß von Schwefel vor. Jedenfalls können Einschlüsse die Leitfähigkeit in verschiedenem Sinne beeinflussen, und zwar sowohl bei metallischen Leitern als auch bei Elektrolyten. Bei ersteren wird sich die durch Beimengung von Elektrolyten verursachte Leitfähigkeit zumeist bei weniger hohen Temperaturen bemerkbar machen; bei hoher Temperatur zeigt sich dann die eigene Leitfähigkeit.

Bei Oxysalzen ist elektrolytische Leitung nicht nur im schmelzflüssigen, sondern auch im festen Zustand zu erwarten.

R. Lorenz hat als erster bei der Elektrolyse vieler geschmolzener Salze wie Zinkchlorid, Zinkbromid, Bleichlorid, Silberchlorid u. a. auch die Polarisierung unter dem Schmelz-

<sup>1</sup> Ann. der Physik, 32 (1887); 35 (1888); 41 (1890).

<sup>2</sup> Nach Beckenkamp, P. Curie und J. Königsberger.

<sup>3</sup> So haben viele Körper, z. B. Bleiglanz, Schwefel, poröse Struktur. N. Jahrb. für Min. etc. Beilage-Pd. 21, 325 (1906).



punkt bestimmt und auch im festen Zustand nachgewiesen.

Es lassen sich Wanderungserscheinungen der Ionen in festen und geschmolzenen Elektrolyten sowie Überführungserscheinungen an Mischungen beobachten.<sup>1</sup> Lorenz spricht auf Grund seiner Versuche die Meinung aus, daß das Leitvermögen zahlreicher chemischer Verbindungen und Schmelzflüsse im erhitzten festen Zustand ein elektrolytisches sei, das mit Auftreten von Polarisationspannungen an den Elektroden verknüpft ist.<sup>2</sup>

Galvanische Elemente können nach R. Lorenz außer mit geschmolzenen Elektrolyten auch mit festen aufgebaut werden. R. Lorenz schließt aus seinen Versuchen und dem vorhandenen Material, daß ebenso wie im schmelzflüssigen auch im festen Zustand die Existenz von Ionen anzunehmen ist. Er ist der Ansicht, daß sich sowohl im festen wie im schmelzflüssigen Zustand elektrolytische Dissoziation feststellen läßt bei allen Substanzen, die durch Schmelzen oder Auflösen in einem Lösungsmittel zu Elektrolyten werden.

Die Schmelzung bewirkt nichts anderes als eine Änderung der Ionenbeweglichkeit.

Nernst<sup>3</sup> hat Stäbchen von Oxyden bei hoher Temperatur untersucht und bei solchen großes Leitvermögen konstatiert; er weist den Gedanken ab, daß man es hier mit metallischer Leitfähigkeit zu tun habe, auch mit bezug auf die Lichtabsorption. Auch geben Magnesiastifte, die durch Gleichstrom im Glühen erhalten werden, polare Unterschiede an den beiden Elektroden. Die Kathode ist immer sehr viel dunkler als die Anode. Nernst und Bose<sup>4</sup> erklären den Strom, welcher die Stifte dauernd glühend erhält, als sogenannten Reststrom; es läge hier also nur scheinbare metallische Leitfähigkeit vor.

Anders verhält sich eine andere Klasse von Stoffen, die Schwefelverbindungen. Daß eine große Anzahl von Sulfiden metallische Leitung besitzt, scheint durch die bisherigen

---

<sup>1</sup> R. Lorenz, l. c., III, 290.

<sup>2</sup> Ebenda, II, 175.

<sup>3</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, VI, 41 (1899).

<sup>4</sup> Ann. d. Phys., 9, 164 (1902).



Arbeiten genügend bewiesen und auch solche Oxyde, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leiten, sind gewiß metallische Leiter; solche Körper hat der Mineraloge schon längst als Erze von den anderen Oxyden ausgeschieden, z. B.  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ , und bei ihnen ist ein metallisches Verhalten erklärlich.

Mit diesen dürfen jedoch die Oxyde  $\text{MgO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nicht zusammengeworfen werden. Bei diesen muß das Experiment entscheiden. Da nun Elektrolyse sich nicht gut direkt nachweisen läßt, so bleibt außer der Temperaturkurve nur die Bestimmung der Polarisation zur Entscheidung übrig. Auch bei den früher genannten Oxyden und auch bei Sulfiden wäre es a priori nicht ausgeschlossen, daß bei höheren Temperaturen immerhin auch daneben noch Ionenleitung möglich wäre, wenn auch für diese experimentell kein Beweis vorhanden ist.

Die Versuche von H. Reynolds<sup>1</sup> mit Zirkonoxyd, das mit anderen Oxyden, Kieselsäureanhydrid, Titandioxyd u. a. gemengt war, sprechen wohl für elektrolytische Leitung.

Wichtig sind die Untersuchungen von F. Horton;<sup>2</sup> es sind Platten von geschmolzenen Oxyden untersucht worden,  $\text{CaO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , zwischen  $0^\circ$  und  $1300^\circ$ , auch von Quarzglas, erhalten durch Umschmelzung von Quarz. (Der Autor nimmt irrtümlich an, daß es sich hier um Quarz handle, was nicht der Fall ist, da ja geschmolzener Quarz glasig erstarrt.) Auch bei den übrigen ist es nicht sicher, ob Krystalle oder zum Teil ein Gemenge von solchen mit Glasresten vorlag, doch dürften meinen Erfahrungen nach  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ganz krystallin erstarren.

Daß einzelne dieser Körper eine metallische Leitung zeigten, wie  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , war zu erwarten, während dies bei anderen Stoffen zweifelhaft ist.

Merkmale der elektrolytischen Leitung. Die Frage, ob im festen Zustand elektrolytische Leitung möglich ist, wurde verschieden beantwortet. Auf der Versammlung der Bunsen-

---

<sup>1</sup> Inauguraldissertation, Göttingen 1902.

<sup>2</sup> Phil. Magaz., 11, 505 (1906).

Gesellschaft in Wien ergab die anlässlich meines Vortrages stattgehabte Diskussion,<sup>1</sup> daß die meisten der Anwesenden diese Frage im bejahenden Sinne beantworteten.

Doch ist auch die Ansicht aufgetaucht und sie wurde von Königsberger vertreten, daß im festen Zustande meistens nur Elektronenleitung möglich sei.

Es handelt sich also um die Frage, ob in festen krystallisierten Körpern überhaupt elektrolytische Leitfähigkeit möglich ist und zu welcher chemisch definierten Klasse so leitende Krystalle gehören. J. Königsberger<sup>2</sup> hat nun die Merkmale der elektrolytischen Leitfähigkeit gegenüber der Elektronenleitung zusammengestellt; er unterscheidet fünf Punkte, welche die Feststellung ermöglichen, nämlich außer der Temperaturkurve, die Polarisation bei Ionenleitung, das Vorkommen eines Minimums in der Temperaturkurve bei metallischer Leitung, das Auftreten kontinuierlicher Absorption und Emission bei Elektronenleitung und das allerdings für sehr viele Körper nicht in Betracht kommende Verhalten in wässerigen Lösungen.

J. Königsberger<sup>3</sup> scheint 1907 noch der Ansicht gewesen zu sein, daß alle festen Körper, und zwar selbst auch Salze keine wirkliche, sondern nur sekundäre elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, und er erklärt auch die Elektrolyse des festen Jodsilbers, die O. Lehmann und auch O. Kohlrausch beobachteten, für eine sekundäre. Doch gibt er (p. 192) zu, daß bei krystallisierten Salzen ein wenn auch rascher, so doch kontinuierlicher Übergang von der Elektronenleitung zur elektrolytischen Leitung stattfindet. Seine Ansicht dürfte aber für Jodsilber kaum richtig sein und hat er selbst auch<sup>4</sup> zugegeben, daß in manchen Salzen elektrolytische Dissoziation möglich ist, daher aus dieser Eigenschaft keine Charakteristik zwischen flüssigem und festem Zustand resultiert. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die Eigenschaften der Elektronenleitung

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 14, N. 35 (1908).

<sup>2</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 15, 97 (1909).

<sup>3</sup> Jahrb. für Radioaktivität und Elektronik, 4, 158 (1907).

<sup>4</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 15, 99 (1909).

im wesentlichen nur den Metallen und den metallischen Körpern (Erzen), wie den Sulfiden, Metalloxyden, z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ , zukommt. Bei Quarz, bei welchem bei Temperaturen über  $1300^\circ$  die Widerstandskurve sehr flach ist, läßt sich die Frage schwer entscheiden.

Endlich muß einer sehr interessanten Arbeit von R. v. Haßlinger<sup>1</sup> gedacht werden, in welcher der Beweis zu führen gesucht wird, daß in vielen Körpern neben metallischer Leitung elektrolytische Leitfähigkeit vorkommt und daß auch in Metallen bei höheren Temperaturen Ionen vorhanden sind. Untersucht wurden insbesondere  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Eisenoxyduloxyd und Schwefel. Seine Ansicht ist also der Königsberger's völlig entgegengesetzt.

Wir kommen nun zu den entscheidenden Merkmalen der elektrolytischen Leitfähigkeit gegenüber der metallischen.

Bei der Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Leitung oder, wie man auch sagen kann, Ionen- und Elektronenleitung scheint die Gegenwart ersterer durch Steigen der Leitfähigkeit mit der Temperatur nicht genügend begründet, wie es wohl früher angenommen wurde. Es muß entweder Transport von Masse und Abscheidung durch Elektrolyse konstatiert werden oder Polarisation.

J. Königsberger führt noch als Kriterium der Unterscheidung das Verhalten in wässriger Lösung gemäß dem Nernst'schen Verteilungssatze an. Verbindungen, die viele Ionen in wässriger Lösung geben, ohne chemisch zersetzt zu werden, leiten auch im festen Zustand elektrolytisch, dagegen werden die in Wasser unlöslichen oder nur kolloidlöslichen Körper metallische Leiter sein; indessen möchte ich gerade das in Wasser unlösliche Bariumsulfat, das selbst von Königsberger als elektrolytisch leitender Körper bezeichnet wird, anführen.

Dieses Merkmal ist dann, wenn keine in Wasser lösliche Verbindung vorliegt, also bei den meisten Mineralien, nicht anwendbar. Wenn es auch richtig ist, daß in Wasser lösliche Stoffe, wie die Chloride und Jodide, gut elektrolytisch leiten, so ist das Gegenteil, daß in Wasser unlösliche Stoffe nicht

---

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad., 115, 1521 (1906).



elektrolytisch leiten, nicht bewiesen. Wichtig ist meiner Ansicht nach die elektrolytische Leitung oberhalb des Schmelzpunktes und das Verhalten in der Nähe desselben.

Königsberger bespricht auch die Frage, ob man ohne Leitfähigkeitsmessungen die Frage nach Elektronenleitung oder Ionenleitung entscheiden kann. Naheliegend ist es und ja durch frühere Arbeiten von Lorenz u. a. bewiesen, daß ausgesprochene Salze Ionenleitung haben, wovon aber, wie auch aus den bisherigen Versuchen hervorgeht, die Salze der Schwefelwasserstoffsäure wenigstens bei niederen Temperaturen zum Teil eine Ausnahme machen. Diese Säure ist ja eine sehr schwache, alle die betreffenden Verbindungen sind ja auch metallähnliche undurchsichtige Körper, mit Ausnahme einiger, wie  $\text{BaS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , bei welchen elektrolytische Leitfähigkeit wenigstens denkbar ist.

Daß eine Anzahl metallischer Mineralien, wie viele Sulfide, auch Oxyde, schon bei niederen Temperaturen metallische Leitung zeigt, dürfte wohl durch die Arbeiten von Hittorf, Streintz, Weigel, Bädecker, Königsberger u. a. erwiesen sein. Jedoch haben die meisten dieser Forscher bei mäßig erhöhter oder nur bei Zimmertemperatur gemessen. Es ist immerhin denkbar, daß bei hohen Temperaturen (soweit überhaupt ein Arbeiten mit solchen möglich ist, da ja Sulfide sich dann zersetzen) neben der metallischen Leitung auch elektrolytische auftritt; darüber geben jene Arbeiten keinen ganz sicheren Aufschluß, nach der Untersuchung von Haßlinger wäre letzteres der Fall, seine Ansicht ist jedoch nicht genügend gestützt.

Ferner sind von Königsberger,<sup>1</sup> zum Teil von ihm allein, zum Teil im Vereine mit Reichenhein und K. Schilling, an einigen Oxyden und Sulfiden Messungen vorgenommen worden, nachdem bereits Bäckstrom<sup>2</sup> am Eisenglanz in verschiedenen Richtungen solche ausgeführt hatte. Seine Untersuchungen betreffen zumeist Körper, bei welchen metallische Leitfähigkeit zu erwarten war, da es sich ausnahmslos um Erze handelt, nämlich um Molybdänglanz, Pyrit, Bleiglanz,

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für Radioaktivität und Elektronik, 4, 138 (1907).

<sup>2</sup> Schwed. Akad. der Wiss. zu Stockholm, 51, 545 (1894).



Fahlerz, Antimonglanz, Magneteisen, Zinnerz und Eisenglanz. Es ist nun zu entscheiden, ob auch bei anderen Krystallen, namentlich bei Oxyden und Salzen, metallische Leitung bei hohen Temperaturen auftritt oder ob wir es hier mit elektrolytischer Leitfähigkeit zu tun haben; diese Frage wird nur experimentell zu entscheiden sein.

In dieser Hinsicht ist der von Königsberger dargelegte Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Dissoziationswärme ( $2q$  in der Formel p. 513) von großem Interesse; allerdings sind diese Wärmen nur für wenige Verbindungen genügend festgestellt und scheint mir die angegebene Grenze zwischen Elektronen- und Ionenleitung mit dem Werte von  $2q = 40000$  cal. vielleicht doch noch nicht genügend gestützt.

Bezüglich der Dissoziationswärme ist noch zu bemerken, daß bei Eisenglanz sich verschiedene Werte für dieselbe nach verschiedenen Richtungen ergeben, was für jene Wärmegröße wohl wenig wahrscheinlich ist; daher ist es doch unsicher, ob die berechneten Zahlen ganz richtig sind.

Ferner kann zur Entscheidung der betreffenden Frage das Vorkommen eines Minimalpunktes in der Temperaturkurve, der bei elektrolytischer Leitung nicht vorkommt, herangezogen werden, wobei allerdings dieser Minimalpunkt bei Temperaturen liegen kann, die praktisch schwer erreichbar sind. Es kann auch dieser Minimalpunkt nicht prägnant genug hervortreten, so daß dieses Merkmal versagen kann.

Einfluß von Beimengungen. Es wurde bereits auf einen solchen hingewiesen (p. 495).

Bei den natürlichen und wohl auch künstlichen Sulfiden sollte aber nicht vergessen werden, daß dieselben wahrscheinlich neben ihren konstitutiven Bestandteilen Metall und Schwefel (oder Antimon, Arsen) auch kleine Mengen von Metall und in einzelnen Fällen auch von Schwefel enthalten können, wodurch ihre Leitfähigkeit stark beeinflußt werden kann; so ist im Schwefelkupfer  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Kupferglanz) ein Gehalt von metallischem Kupfer wahrscheinlich.<sup>1</sup> Groß ist der Einfluß bei unreinen Zinnsteinen.

---

<sup>1</sup> Lorenz, l. c., II, 168.

Der Einfluß der Beimengungen auf die Leitfähigkeit kann ein erheblicher sein und dabei lassen sich solche Beimengungen nur bei durchsichtigen Krystallen unter dem Mikroskop konstatieren, während sie bei undurchsichtigen metallischen Substanzen unter Umständen gar nicht zu konstatieren sind. Insbesondere ist der Fall denkbar, daß bei Erzen sowohl Schwefel wie auch die Metalle als feste Lösungen vorkommen, wodurch ebenfalls die Leitfähigkeit geändert werden kann.

Königsberger hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Beeinflussung der Leitfähigkeit von dem Werte der Dissoziationswärme  $q$  (in der Formel p. 513) abhängt; so hat Clay darauf hingewiesen, daß bei Gold, dessen  $q$  sehr klein ist, schon einige Tausendstel Prozent größere Änderungen hervorbringen. Bei solchen Substanzen kann sich der Minimalpunkt nicht ausprägen, was ihn mit dem unscharfen Siedepunkt von Stoffen mit sehr kleiner Verdampfungswärme in Zusammenhang bringt, z. B. in der Nähe des kritischen Punktes.

#### **Zusammenhang optischer Eigenschaften mit der elektrischen Leitfähigkeit.**

Nernst<sup>1</sup> schloß auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie, daß die farblosen und durchsichtigen Oxyde die Elektrizität nicht metallisch leiten, da metallische Leiter die elektromagnetische Energie der Lichtschwingungen in Joule'sche Wärme umsetzen, d. h. das Licht absorbieren. In der Lichtabsorption und Lichtemission liegt also ein Unterscheidungsmerkmal zwischen elektrolytischer und metallischer Leitung.

Dagegen kommt Königsberger<sup>2</sup> zu entgegengesetzten Resultaten bezüglich jener Oxyde. Er erklärt die bei hohen Temperaturen entstehende plötzliche Weißglut von Oxyden wie Quarz, Zirkonoxyd, Magnesia, Thoroxyd, mit dem Zusammentreffen zweier Kurven, nämlich der Strahlungskurve und der Widerstandskurve, die bei diesen Temperaturen für Quarz sehr steil sein soll.

---

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Physik. Z., VII, 577 (1906).

Letzteres stimmt aber wohl nicht ganz, denn von  $1300^{\circ}$  an ist diese Kurve ziemlich flach. Königsberger meint, daß feste krystallinische Körper in negative Elektronen und positiv geladene Moleküle, Flüssigkeiten in negative und positive Ionen zerfallen; als Beispiele für kontinuierliche Emission und ihre Vergleichung mit der Leitfähigkeit führt er Quarz, Zirkon und Ceroxydul an. Was nun das Parallelgehen der selektiven Absorption und der kontinuierlicheren Lichtemission mit der metallischen Leitfähigkeit anbelangt, so ergab sich diese aus dem Maxwell'schen Gesetz, doch liegen nur wenige Messungen vor und auch die Königsberger'schen Messungen ergeben nicht immer volle Übereinstimmung mit der Maxwell'schen Formel.

Dagegen gibt Königsberger an, daß bei Gemengen von Oxyden mit Salzen, z. B. Kalisilikaten mit überschüssiger Kieselsäure, bei  $900^{\circ}$  elektrolytische Leitung bei weitem überwiegt; dies müßte aber dann der Fall sein beim Adular, bei dem er jedoch keine elektrolytische Leitfähigkeit annimmt.

Ich betrachte allerdings solche Körper (z. B. auch Porzellan) nicht als Gemenge von Oxyden, sondern als kieselsaure Salze und bei diesen tritt auch in der Nähe des Schmelzpunktes nachweisbar elektrolytisches Leitvermögen, wie im schmelzflüssigen Zustande auf, es unterscheiden sich z. B. die Feldspate nur quantitativ von den von Lorenz untersuchten Salzen, bei denen weit unter dem Schmelzpunkte Polarisation nachweisbar ist.

Die Maxwell'sche Beziehung. Nach Maxwell ist

$$n^2\kappa = \sigma\tau,$$

wenn  $n$  der Brechungsquotient gegen das Vakuum,  $\kappa$  der Absorptionsindex,  $\sigma$  die absolute Leitfähigkeit des Stoffes,  $\tau$  die Dauer der elektromagnetischen Schwingung bedeutet. Doch gilt diese Beziehung nur für lange Wellen, bei Quecksilber hat sie sich für gelbes Licht nicht bestätigt.

J. Königsberger hat die Durchlässigkeit, das Reflexionsvermögen und den Schwächungskoeffizienten bei Antimonglanz, Markasit, Pyrit, Molybdänglanz, Manganit und Fahlerz mit Bezug auf die Maxwell'sche Beziehung zwischen Absorptionsvermögen und elektrischem Leitvermögen bestimmt. Wie aus



der Aufzählung hervorgeht, sind dies lauter metallische, bei gewöhnlicher Temperatur gut leitende Körper. Er berechnet<sup>1</sup> aus der soeben angegebenen Formel die Formel für den Schwächungskoeffizienten  $a$  der Strahlung

$$a = \frac{4 \cdot 02 \cdot 10^5}{n} \sigma',$$

wobei  $\sigma$  die auf  $Hg = 1$  bezogene Leitfähigkeit ist. Für Metalle trifft diese Beziehung zu; ob für Oxyde, Sulfide und Sulfosalze, wollte Königsberger durch seine Messungen erproben.

Für gutleitende Metallsulfide und -oxyde ist die Absorption langer Wärmewellen nach Königsberger<sup>1</sup> nicht viel kleiner, als sie sich nach der Maxwell'schen Beziehung aus der Leitfähigkeit berechnet, während für schlechtleitende Metalloxyde und -sulfide die Absorption größer ausfällt. So nähert sich Molybdänglanz, der ein schlechter Leiter ist, mit der Erwärmung dem Verhalten gutleitender Metallsulfide und Metalle. Die Untersuchungen ergaben, daß nur Bleiglanz und Eisenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur gute Leiter sind, der Maxwell'schen Beziehung folgen, die anderen ergaben überaus große Abweichungen.

Bei Antimonglanz  $Sb_2S_3$  verlangt die Maxwell'sche Beziehung einen  $10^7$ mal kleineren Schwächungskoeffizienten, bei Markasit ist der Schwächungskoeffizient 120mal größer, als aus der Leitfähigkeit zu berechnen wäre; bei Pyrit ist die beobachtete Absorption zehnmal kleiner, bei Molybdänglanz fünfmal größer als die Maxwell'sche Beziehung verlangt, bei Manganit ist sie 200mal größer, bei Fahlerz zehnmal und nur bei einer Substanz, dem Eisenglanz, stimmten Berechnung und Beobachtung vollkommen.

W. W. Coblentz kam zu dem Resultat, daß je kleiner das elektrische Leitvermögen, desto größer die experimentell gefundene Absorption für lange Wellen gegenüber der theoretisch berechneten ist. Bei großem Leitvermögen ist die Absorption kleiner als die aus dem Leitvermögen berechnete.

<sup>1</sup> Zentralblatt für Mineralogie, Geologie etc., 1905, p. 460.



Königsberger hat in seinem erwähnten Aufsatz weitere sehr beachtenswerte Mitteilungen gebracht, z. B. über sehr interessante Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Eigenschwingungen im Ultrarot, dann über den Zusammenhang zwischen dem Wert von  $2q$  (p. 513), beziehungsweise der Affinität des negativen Elektrons zu einem Element und den chemischen Eigenschaften dieses Elementes oder seiner Verbindungen. Alle diese Beziehungen sind allerdings erst noch durch das Experiment zu beweisen.

Ich möchte hier noch auf den Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz durch Kathoden- oder Radiumstrahlen und der elektrischen Leitfähigkeit hinweisen; die stark phosphoreszierenden Krystalle: Diamant, Rubin, Saphir, Kalkspat, Kunzit, Quarz, Wollastonit, Steinsalz, Apatit und Flußspat sind lauter Isolatoren, die keine Elektronenleitung zeigen, dagegen sind die nicht phosphoreszierenden: Bleiglanz, Pyrit, Zinnstein, dunkle Zinkblende, Magneteisen und Eisenglanz metallische Leiter.

Allerdings kann die Phosphoreszenz auch sekundär bewirkt sein durch Einschlüsse in Mineralien (vielleicht kommen manchmal solche von radioaktiven Substanzen in Betracht).

Die helle Zinkblende, welche durchsichtig ist, leitet bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Demnach sind es also die undurchsichtigen Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur leiten, an denen Elektronenleitung sichergestellt ist. Bei Quarz, Saphir, Rutil und durchsichtigen Stoffen, die sich in vielen Eigenschaften den salzartigen Verbindungen nähern, ist Elektronenleitung keineswegs nachgewiesen. Manche Körper mögen eine Mittelstellung einnehmen. Jedenfalls verhalten sich Quarz oder Saphir wie etwa Flußspat und andere durchsichtige Salze, dagegen Zinnstein, Magneteisen und Eisenglanz wie die Sulfide und Metalle. Da a priori keine Entscheidung möglich ist, müssen die Experimentaluntersuchungen entscheiden, namentlich in bezug auf die halbmimetallischen Körper.

Königsberger rechnet aus theoretischen Gründen zu den Stoffen mit Elektronenleitung auch Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur Isolatoren sind, wie Quarz, Magnesiumoxyd und sogar Silikate wie Adular. Ich glaube, daß aus dem Verhalten dieser Körper bei hoher Temperatur ihre elektrolytische

Leitfähigkeit hervorgeht, die schon kurz unterhalb des Schmelzpunktes ganz unzweifelhaft auftritt. Königsberger erwähnt auch den Quarz als Oxyd basischen Charakters, was jedoch kaum zutreffen dürfte.

### Methode der Untersuchung.

Man kann bei unseren Leitfähigkeitsversuchen auch gepreßte Pulver anwenden, wie es Streintz<sup>1</sup> getan hat, oder Schmelzmassen wie Lorenz,<sup>2</sup> Horton<sup>3</sup> etc., oder endlich Krystalle. Letztere sind unter allen Umständen vorzuziehen, da sie allein den natürlichen Verhältnissen gleichkommen, ferner nicht wie bei aus Schmelzfluß erstarrten Massen Glasreste darin vorkommen können oder durch verschiedene Korngröße verschiedene Leitfähigkeit erzeugt werden kann, was, wie ich konstatierte, bei Silikaten z. B. vorkommt. Beide sind aber den gepreßten Pulvern vorzuziehen, was schon Königsberger hervorgehoben hat.

Die Beschaffung von tadellosen Krystallen ist aber doch mit Schwierigkeiten verknüpft, weil nur solche brauchbar sind, die frei von Einschlüssen sind, die keine Sprünge oder sonstige Inhomogenitäten zeigen; außerdem müssen solche Krystalle auch eine gewisse Größe haben; alle diese Bedingungen sind oft schwer zu erfüllen, so daß aus einer großen Anzahl von Mineralien derartig geeignetes Material überhaupt nicht zu beschaffen ist. Daher ist die Ausdehnung der Untersuchungen beschränkt. Gepreßte Pulver möchte ich wegen der Kohärerwirkung lieber ausschließen, Schmelzen sind zum Teil aus den früher angegebenen Gründen nicht anwendbar, weil bei der Umschmelzung der erstarrte Körper chemisch oder physikalisch verändert wird, so bei Granat, Magneteisen, Topas, Wolframit, Quarz; in diesen Fällen ist die Untersuchung von erstarrten Schmelzen nicht statthaft.

Horton<sup>4</sup> hat z. B. Quarz untersucht; da er aber umgeschmolzenen Quarz anwandte, so bezieht sich seine Unter-

<sup>1</sup> Elektrische Leitfähigkeit gepreßter Pulver, 1904.

<sup>2</sup> Elektrolyse geschmolzener Salze, I. c.

<sup>3</sup> L. c.

<sup>4</sup> L. c.

suchung in Wirklichkeit auf Quarzglas, welches eine andere Leitfähigkeit zeigt als krystallisierter Quarz; mikroskopische Untersuchung auf Glasreste ist bei umgeschmolzenen Krystallen notwendig, namentlich wenn es sich um Bestimmung der Polarisation behufs Nachweises elektrolytischer Leitfähigkeit handelt.

Bei der weiteren Frage, ob dünnere Krystallplatten oder dickere Stäbe zu verwenden sind, ist die Auswahl von der Natur des zu untersuchenden Körpers abhängig. Bei guten metallischen Leitern ist letztere Disposition vorzuziehen, bei Isolatoren erstere. Da von mir fast nur Körper untersucht wurden, welche letzterer Klasse angehören, so habe ich Platten von  $1\text{ cm}^2$ , welche  $1\text{ mm}$  dick waren, untersucht, da sonst bei schlechtleitenden Körpern die Widerstände enorm groß geworden wären; auch bieten nicht alle Krystalle die Möglichkeit der Anfertigung von Stäben. Letztere sind vorzuziehen, wo es sich um große Leitfähigkeit handelt, also bei Körpern, die schon bei nicht sehr hoher Temperatur gut leiten. Wo es sich wie hier jedoch namentlich darum handelt, Polarisation nachzuweisen, darf kein zu großer Widerstand vorhanden sein, da dann der Ladungsstrom zu schwach ist. Man muß also dünne Platten verwenden, wodurch andererseits die Bestimmung der Widerstände wieder weniger genau wird.

Ich kann, was die Methode der Untersuchung anbelangt, mich auf meine frühere Arbeit über die Leitfähigkeit fester Silikate beziehen, da derselbe Gang bei der Untersuchung eingehalten wurde. Auch habe ich damals die Schwierigkeiten erörtert, welche durch Übergangswiderstände am Kontakt mit den Platinelektroden entstehen, ferner die Fehler, welche durch die längs der Spaltrichtungen eingelagerte dünne Luftschicht entsteht, wodurch die Widerstände vergrößert werden. Die Übergangswiderstände werden aber am besten, wenn auch nicht ganz, vermieden, wenn man die Elektroden an die vergoldete Krystallplatte durch Glimmerplatten anpreßt, welche in einem Kaolintrog stecken (vgl. p. 3 meiner Abhandlung über Leitfähigkeit fester Silikate<sup>1</sup>); insbesondere wenn man zuerst

---

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad., 117, 847 (1908).



eine Erhitzung bis zirka 1000° vornimmt, weil dann durch die Ausdehnung des Glimmers die Platinelektroden fest an die Flächen der Krystallplatte angepreßt werden. Die Werte, die man bei einer zweiten Erhitzung erhält, sind dann viel genauer als bei der ersten, sie fallen demgemäß auch kleiner aus. Dies ist aber natürlich nur dann anwendbar, wenn nicht bei höheren Temperaturen Zersetzung eintritt. Wo dies, wie bei Granat, Magnetit der Fall ist, muß man die Werte der ersten Erhitzung verwenden oder darf überhaupt nicht stark erhitzen und dann ist es besser, die Krystallplatte in eine Schraube einzupressen. Ich habe durch die Gefälligkeit der Firma Krupp in Berndorf eine solche Schraube aus Nickel anfertigen lassen können und dieselbe in einigen Fällen verwendet; nur hat jede Schraube den Übelstand, daß die Krystallplatten leichter brechen als bei der Einspannung in den Kaolintrog, bei welcher sich das Anpressen von selbst bei steigender Temperatur vollzieht.

Der Kontakt kann durch Vergolden der Krystallplatte verbessert werden; das Platinieren hatte wegen geringer Haltbarkeit wenig guten Erfolg.

Um Oxydationen des Minerals zu verhindern, kann man den Versuch auch in einer Stickstoffatmosphäre vornehmen.

Selbstverständlich können bei niederen Temperaturen durch Einschlüsse von Flüssigkeiten Fehler eintreten, wie in manchen wieder im entgegengesetzten Sinne durch Einschlüsse von Krystallen, wodurch die metallische Leitfähigkeit vergrößert wird; bei Sulfiden und Sulfosalzen dürfte dies vielleicht mitunter Fehler bewirken.

Da bei meinen Versuchen die Leitfähigkeit bei höherer Temperatur beginnt, so kann sie nicht wie bei manchen natürlichen Sulfiden<sup>1</sup> von okkludierten Lösungen herrühren. Die unipolare Leitung der Sulfide kommt dadurch zustande, daß die wässerigen Lösungen, welche als Einschlüsse in den Sulfidmineralien vorhanden sind, elektrolytisch leiten und sich Sauerstoff in der Nähe der Kathode entwickelt, der das Sulfid zu Sulfat oxydiert. Infolgedessen sinkt bei längerem Stromdurchgang die Leitfähigkeit und die Leitung kann ganz aufhören.

---

<sup>1</sup> O. Weigel, N. Jahrb. für Min., Beil., 21, 325 (1905).



Genauigkeit der Messung. Fehlerquellen. Was nun die Genauigkeit der Messungen anbelangt, so ist diese nur bei höherer Temperatur eine zufriedenstellende; denn bei niederen Temperaturen ist der Kontakt sehr schwer herstellbar, ob man nun eine Presse nimmt oder ob man, wie ich es meistens tue, durch Glimmerplatten Platinelektroden anpreßt. Dies ist jedoch nur in den wenigsten Fällen störend, da wir es ja meistens mit Körpern zu tun haben, die erst bei hohen Temperaturen Leitfähigkeit zeigen. Da aber auch bei höheren Temperaturen der Temperaturkoeffizient ein sehr großer ist, so werden leicht zwei Messungsreihen nicht ganz übereinstimmende Resultate geben; sehr große Unterschiede würden auf Übergangswiderstände schließen lassen.

Sehr wichtig ist die genaue Bestimmung der Temperatur, da ein Unterschied von  $10^\circ$  schon einen Unterschied in dem Widerstand verursacht. Die Messung wird mit dem Platin-Platin-Rhodiumelement und einem Galvanometer von Siemens & Halske durchgeführt; oft wurden die Messungen auf zwei Galvanometern abwechselnd verglichen. Das Thermoelement ruht in nächster Nähe der Krystallplatte auf dem Kaolintrog; auf möglichst langsames Anheizen wurde stets gesehen.

Bei den Widerstandsbestimmungen muß die Temperatur konstant erhalten werden, was bei meiner Disposition, bei welcher die Temperatur durch drei verschiedene Widerstände reguliert wurde, auch leicht für über eine halbe Stunde lang gelingt.

Widerstandsbestimmungen bei langsam aufsteigender Temperatur sind solchen bei absteigender vorzuziehen, da die Regulierung besser gelingt; will man bei absteigender Temperatur Messungen ausführen, so soll sehr langsam abgekühlt werden.

Die Unterschiede, welche man oft bei derselben Krystallplatte bei zwei Versuchsreihen erhält, rühren davon her, daß das Gleichgewicht sich schon bei etwas verschiedener Erhitzung schneller oder langsamer einstellt und daher der gemessene Widerstand wegen der verschiedenen Temperatur der Platte ungleich ist; außerdem ist aber mitunter, wie erwähnt, bei niederen Temperaturen mangelhafter Kontakt daran schuld.

Messung der Polarisisation. Das wichtigste Kriterium für die Frage, ob Ionen- oder Elektronenleitung vorliegt, ist die Messung der Polarisisation.

Der Vorgang bei der Messung des Polarisationsstroms ist folgender: Es wird durch die Mineralplatte im allgemeinen 5 Minuten lang ein Ladestrom geschickt, dann dieser Stromkreis geöffnet und die Zelle durch ein im Nebenschluß geschaltetes Edelmann'sches Drehspulenspiegelgalvanometer entladen. Im Hauptschluß entspricht einem Ausschlag von 1 *mm* ein Strom von  $2.1 \times 10^{-6}$  Milliampere; da der innere Widerstand des Galvanometers 507  $\Omega$  beträgt, entsprechen, wenn der Widerstand der Abzweigung 0.1, 0.5 oder 1.5  $\Omega$  groß gewählt wird, einem Ausschlag von 1 *mm* beziehungsweise 0.01065, 0.00213 oder 0.00071 Milliampere.

Als Stromquelle für den Ladestrom wurde im allgemeinen eine Akkumulatorenbatterie, in vereinzelten Fällen der Straßenstrom (220 Volt) benützt.

Bei dem großen Widerstand der Zelle gingen immer nur einige Milliampere durch, welcher Strom an einem Ampere-meter von Siemens & Halske abgelesen wurde, an dem einem Teilstrich von ungefähr 1 *mm* ein Milliampere entspricht.

Bei den Polarisationsversuchen wird der Entladungsstrom zusammengesetzt sein aus dem Polarisationsstrom und einem Thermostrom, außerdem kann durch Peltiereffekt ein Thermostrom entstehen. Der Polarisationsstrom ergibt sich aus der Differenz des ursprünglichen Ausschlages und des nach 5 bis 10 Minuten noch verbleibenden. Dort, wo ein sofortiges Zurückgehen des Zeigers erfolgte, bei der Entladung z. B. bei Wolframit, könnte vielleicht ein sehr großer Reststrom vorliegen.

Den ganzen Ausschlag am Spiegelgalvanometer, der oft recht bedeutend ist und allmählich abfällt, dem Peltiereffekt zuzuschreiben, ist wohl nicht angängig. Vielleicht ist letzterer meistens ein geringfügiger, mit Ausnahme von metallisch leitenden Körpern wie Magneteisen, Wolframit, die ein abnormes Verhalten zeigen, wie wir sehen werden. Wichtig ist auch die etwaige physikalische Veränderung der Krystallplatten sowie der Elektroden nach den Polarisationsversuchen.

Es ist aber immerhin noch fraglich, ob das Fehlen von Polarisation ein unbedingter Beweis gegen die elektrolytische Leitfähigkeit ist; nach Haßlinger kann auch bei Gegenwart solcher Polarisation fehlen, er meint, daß bei hohen Temperaturen auch Silbersulfid elektrolytisch leite. Ob die Hypothese von Haßlinger, wonach auch Metalle Ionen haben, die aber im Gegensatz zu den Ionen der Elektrolyte sich nur durch ihre Ladung unterscheiden, richtig ist, wage ich nicht zu entscheiden. Die Ausführungen Haßlinger's sind sehr bestechend, aber doch stark hypothetisch.

Störungen durch Reststrom. Die Ansicht, daß bei manchen Körpern keine elektrolytische Leitung trotz verhältnismäßig geringerer Widerstände vorliege, findet ihre Stütze hauptsächlich in dem im festen Zustande verhältnismäßig geringer, als zu erwarten war, befundenen Polarisationsstrom. Es ist daher auch von Königsberger die Vermutung ausgesprochen worden, daß der ganze Polarisationsausschlag einem Peltiereffekt zuzuschreiben sei.

Es ist aber möglich, daß bei diesen Körpern der Reststrom ungewöhnlich groß ist, indem z. B. das abgeschiedene Metall sich sofort wieder oxydiert. Nernst<sup>1</sup> hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß bei hohen Temperaturen der Reststrom sehr groß sein wird; es dürfte dies bei unseren hohen Temperaturen auch der Fall sein, obgleich sich vorläufig in den einzelnen Fällen nicht immer übersehen läßt, wie dieser Reststrom zustande kommt, ob durch Auflösen z. B. von Sauerstoff in der Schmelze, durch Lösung von Metalloiden in dieser oder von Metallen; auch Löslichkeit von Gasen in den Elektroden ist möglich; Bildung höher oder auch niedriger oxydierter Verbindungen ist nicht ganz ausgeschlossen. Es können mitunter bei festen Körpern in der Nähe des Schmelzpunktes Verhältnisse wie bei Schmelzen eintreten.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 6, 41 (1899); vgl. auch Bose, Ann. der Physik, 9, 164 (1902).

<sup>2</sup> Siehe darüber: R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, III, 4, Über Depolarisation, p. 45 bis 57.



### Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse.

Wie gewöhnlich wurde das Resultat derart dargestellt, daß auf der Abszissenachse die Temperaturen von 50 zu 50°, auf der Ordinatenachse die Widerstände in Ohm, beziehungsweise in 1000 Ohm aufgetragen wurden. In einigen Fällen wurde die früher<sup>1</sup> bereits verwendete Darstellung, wonach auf der Abszissenachse  $\frac{1}{T}$ , auf der Ordinatenachse  $\log W$  aufgetragen wird, benützt.

Es resultiert diese Darstellung aus der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d \ln \kappa}{dT} = -\frac{q}{RT^2}.$$

E. Rasch und F. W. Hinrichsen<sup>2</sup> leiten daraus ab

$$\frac{d\kappa}{\kappa} = \frac{\nu' \cdot dT}{T^2};$$

$\kappa$  ist die Leitfähigkeit,  $\nu'$  eine Wärmegröße. Das Integral der letzten Gleichung kann auf die Form gebracht werden

$$\log W = \frac{\nu'}{T} + C,$$

wobei  $W = \frac{1}{\kappa}$  der spezifische Widerstand,  $C = \log W_{\infty}$  ist.

Die Formel ist namentlich für die Fälle sehr anwendbar, wo man flüssigen und festen Zustand eines Stoffes in bezug auf die Leitfähigkeit vergleichen will, da man dann zwei getrennte Kurvenstücke erhält und daraus z. B. bei Albit, Labradorit, Diopsid ersieht,<sup>3</sup> daß der Temperaturkoeffizient im festen Zustand sehr groß, im flüssigen dagegen sehr gering ist.

Bei vielen Körpern ist die nach jener Formel aufgetragene Temperaturkurve eine gerade Linie, beim Übergange vom

<sup>1</sup> C. Doelter, Dissoziation der Silikatschmelzen, II. Sitzungsber. der Wiener Akad., 117, 300 (1908).

<sup>2</sup> Nach Königsberger ist die Priorität nicht den genannten Autoren zuzusprechen, er nennt die Formel die Arrhenius-Kohlrausch-Heydweiller'sche. Zeitschrift für Elektrochemie, 14, 41 (1908) und 15, 100 (1909).

<sup>3</sup> C. Doelter, Dissoziation der Silikatschmelzen, II, p. 25.



flüssigen zum festen Zustande tritt ein Sprung ein; indessen tritt bei Silikaten doch ein allmähliches Umbiegen der Kurve vor dem Schmelzpunkte ein.<sup>1</sup>

Königsberger<sup>2</sup> hat für Körper mit Elektronenleitung eine andere Formel aufgestellt, da nach ihm jene Formel, die eine Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur ergibt, nur in erster Annäherung gilt; er schlägt die Formel vor:

$$W = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{-q \frac{t}{[t+273] 273}},$$

worin  $W$  der Widerstand bei  $t$ ,  $w_0$  der Widerstand bei  $0^\circ \text{ C.}$ ,  $\alpha, \beta$  die Temperaturkoeffizienten bei vollständiger Dissoziation, also die der Metalle, bedeuten;  $2q$  ist das  $q'$  in der früheren Formel der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d\kappa}{dT} = \frac{q'}{2T^2}.$$

Es ist  $2q$  die Ionenenergie oder Vereinigungswärme Elektron-Metallion von 1 Grammkül oder die Dissoziationswärme pro Grammkül des negativen Elektrons.

Aus der Formel berechnet Königsberger auch den Minimalpunkt der Leitfähigkeit-Temperaturkurve, der bei metallischer Leitfähigkeit hervortritt. Bei Pyrit, Magnetkies liegt das Minimum zwischen  $0$  und  $300^\circ$ .

Königsberger benützt ferner diese Formel, um daraus die Größe von  $q$ , also die Dissoziationswärme des negativen Elektrons eines Atoms zu berechnen, dann berechnet er auch die Dissoziationswärmen von Verbindungen und glaubt, daß die Grenze zwischen Ionenleitung und Elektronenleitung bei  $q = 20.000 \text{ cal.}$  liege.

### Die Versuchsergebnisse.

In den Kreis der Messungen wurden neben Salzen auch Oxyde und solche Körper einbezogen, welche sowohl als

<sup>1</sup> C. Doelter, Dissoziation der Silikatschmelzen, II, p. 25.

<sup>2</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 15, 100 (1909).

Gemenge von Oxyden oder besser als Salze betrachtet werden können, wie Chrysoberyll  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Magnet-  
eisen  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ . Von Silikaten waren von mir bereits Diopsid und Adular untersucht worden, jetzt kamen dazu noch Granat und Topas.

Es wäre ja wünschenswert gewesen, auch weitere Krystalle zu erproben; dies scheiterte jedoch an dem Umstande, daß viele Krystalle verunreinigt oder in guten Platten überhaupt nicht zu haben sind.

### Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ ).

Der Zinnstein ist besonders interessant, weil er zwischen metallischen Körpern und nichtmetallischen eine Art Zwischenstellung einnimmt. Er zeigt verschiedene Grade der Durchsichtigkeit und verschieden intensive Farben; es kommen farblose bis schwarze Zinnsteine vor. Dann zeigen größere Schnitte auch verschiedenfarbige Zonen. Diese Zonen scheinen nun bezüglich des elektrischen Leitvermögens sich sehr verschieden zu verhalten. Den dunklen Teil eines Zinnsteins<sup>1</sup> haben J. Königsberger und O. Reichenhein schon früher untersucht; sie fanden keinen Unterschied bei der Messung mit Gleichstrom und Wechselstrom, konnten jedoch die Temperaturkurve nur zwischen  $-74$  und  $133^\circ$  verfolgen; sie erhielten stets sehr geringe Widerstände unter 1 Ohm. Reines durchsichtiges Zinndioxyd ist jedoch nach diesen Autoren als Nichtleiter zu betrachten, während sich die obigen Daten auf einen aus einem Krystall herausgeschnittenen undurchsichtigen, dunklen Stab beziehen.<sup>2</sup>

Was dieser in vielen Zinnsteinen beobachtete schwarze Teil ist, bleibt vorläufig noch unklar; wahrscheinlich liegt ein diluter metallischer Farbstoff vor. Becke<sup>3</sup> wies nach, daß gerade dunkle Zinnsteine nur  $0.13 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  enthielten, also ist

<sup>1</sup> Beyeringk ätzte einen nichtleitenden Zinnstein mit Flußsäure, welcher dadurch leitend wurde.

<sup>2</sup> N. J. f. Mineral. (1906), II, 31.

<sup>3</sup> Tschermak's Min. Mitt. (1877), 243.

nicht Eisen der färbende Bestandteil. Auch Wolfram wurde von Kohlmann<sup>1</sup> vermutet; angesichts der großen Leitfähigkeit des Wolframits (p. 543) wäre eine Beimengung von Wolframit nicht unmöglich. Tschermak<sup>2</sup> erwähnt Tantal als Beimengung, möglicherweise handelt es sich um eine Tantalverbindung.

Königsberger ließ eine dunkelgefärbte Partie untersuchen und fand darin Titanoxyd und Eisenoxyd.

Eswäre daher auch die Möglichkeit einer Beimengung von Rutil oder eher von Titaneisen gegeben; man kann sich überzeugen, daß die dunklen Teile parallel mit dem normalen durchsichtigen Zinnstein verwachsen sind, und zwar wahrscheinlich parallel einer Deuteroypyramide des Zinnsteins. Da Eisenoxyd und Rutil bekanntlich miteinander parallele Verwachsungen bilden, wäre es möglich, daß auch Titaneisen und Eisenglanz mit dem Zinnstein, der ja isomorph mit Rutil ist, verwachsen wären; aber es handelt sich dabei mehr um ein Pigment im hellen Zinnstein, das jedoch eine krystallographische Orientierung besitzt wie parallele Verwachsungen.

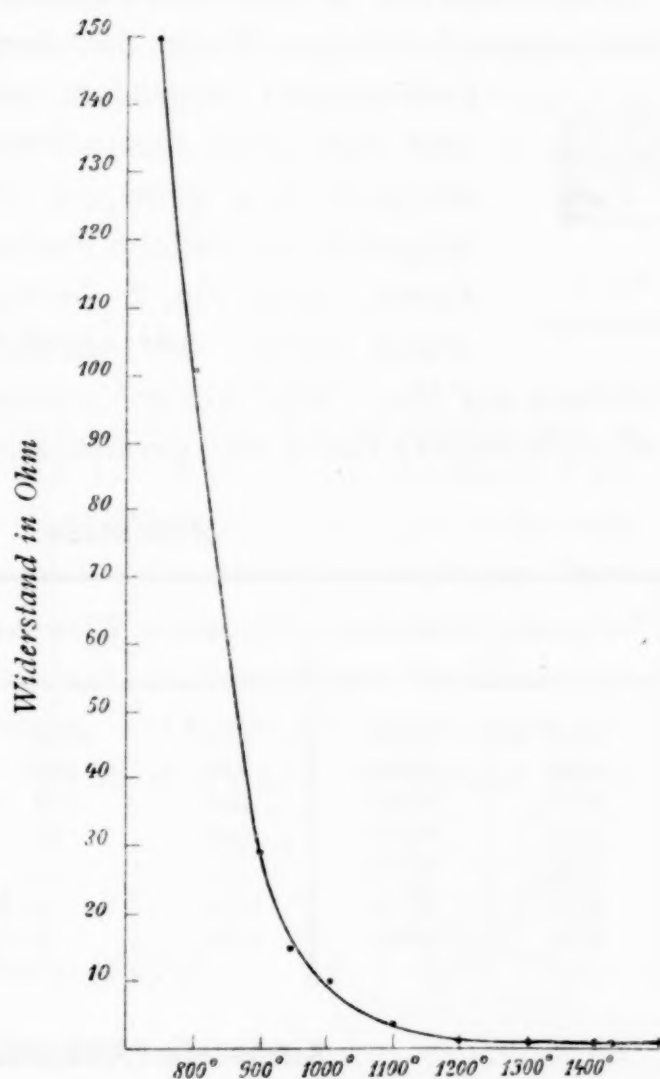


Fig. 1. Zinnstein.

<sup>1</sup> Kohlmann, Z. f. Kryst., 24, 350.

<sup>2</sup> Mineralogie, p. 455.



Beyeringk<sup>1</sup> hat elektrolytische Wirkung bei Zinnstein dadurch erhalten, daß er ein Stück Zinnstein auf Zinkblech in Salzsäure legte; das Mineral beschlägt sich mit Zinn.

Derselbe Autor hat Zinnstein von Altenberg senkrecht und parallel zur Hauptachse auf Leitfähigkeit untersucht und fand Abnahme des Widerstandes bei Temperaturerhöhung bis 225°.

Königsberger und Reichenhein sind der Ansicht, daß der Zinnstein nicht elektrolytisch leite.

Der von mir untersuchte Zinnstein zeigte an einer Ecke einen undurchsichtigen Fleck; daß dieser kleine dunkle Teil die

Leitfähigkeit vergrößert, ist nicht unwahrscheinlich und wäre ohne diesen Teil möglicherweise die Leitfähigkeit eine geringere. Die Krystallplatte zeigte hellgelbe bis rötliche Farbe und die Verteilung der Farben zeigt Fig. 2. Durch Glühen wurde sie nur wenig heller; der schwarze Teil erleidet durch Erhitzen auf über 1300° keine Veränderung. Die auf Leitfähigkeit untersuchte Platte war parallel zur Achse geschnitten.



Fig. 2.  
Zinnstein.

Zinnstein.

Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand
360° C	3550	700°	1050	1150°	1·7
400	3000	750	150	1200	1·20
450	1080	800	102	1250	1·06
500	1060	900	29	1300	0·96
550	3270	950	14	1360	0·88
600	2510	1000	9·8	1410	0·85
650	1890	1060	5·0	1430	0·85

Zinnstein (Abkühlung).

Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand
1270	0·980	1010	1·688
1200	1·105	930	2·677
1080	1·488	780	55·8

<sup>1</sup> N. J. f. Mineral., Beilageband XII, 403 (1896).



Bei Zinnstein ist der Verlauf der Kurve von  $550^{\circ}$ , von welchem Punkte keine Übergangswiderstände mehr auftreten, ein regelmäßiger. Der Widerstand ist schon bei  $360^{\circ}$  nicht hoch und sinkt bei  $850^{\circ}$  zum Betrage von wenigen Ohm. Bei hohen Temperaturen ist die Leitfähigkeit eine sehr bedeutende, ein Knickpunkt in der Kurve fehlt.

Polarisation kann hier nicht beobachtet werden; es ergab sich auch bei  $1200^{\circ}$  kein meßbarer Polarisationsausschlag.

Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß im Zinnstein Elektronenleitung und nicht Ionenleitung vorhanden ist, ziemlich groß; indessen wäre es möglich, daß bei hohen Temperaturen auch letztere auftritt, und ließe sich die Depolarisation durch Reststrom erklären.

### Rutil ( $\text{TiO}_2$ ).

Eine wenig durchsichtige Rutilplatte wurde erhitzt und es ergab sich das Resultat, daß bis  $950^{\circ}$  keine meßbare Leitfähigkeit eintritt; der Körper hat daher nicht wie der verwandte isomorphe Zinnstein schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen Leitfähigkeit.

Eine Versuchsreihe konnte infolge eines Unfalles, bei welchem die Platte zersprang, nicht ausgeführt werden. Bei  $1150^{\circ}$  war der Widerstand  $950 \Omega$ , also ganz bedeutend höher als bei Zinnstein.

### Quarz ( $\text{SiO}_2$ ).

Es wurden sowohl Bergkrystalle als auch Rauchquarze untersucht, und zwar stammen erstere von der Schweiz, die letzteren aus Brasilien. Es wurden fast durchwegs Krystallplatten verwendet, die senkrecht zur Achse geschnitten waren; über Platten parallel der Achse siehe meine frühere Arbeit.<sup>1</sup> Von Quarz wurden zwei Platten, von Rauchquarz zwei untersucht, dann noch eine Quarzplatte parallel zur Achse.

---

<sup>1</sup> Die Leitfähigkeit fester Silikate, I. c.

## Quarz I.

Zeit	Temperatur vom Eispunkt gemessen	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absolutem Maße	log W	
Erste Erhitzung					
4h35m	600°	8.500	$1.149 \times 10^{-3}$	3.9294	
	680	2.300	1.052	3.3617	
	685 <sup>1</sup>	1.940	1.047	3.2878	
	685 <sup>2</sup>	2.920	1.047	3.4653	
	710	3.980	1.020	3.5999	
	730	3.700	1.000	3.5682	
	750	4.280	0.980	3.6314	
4 55	780	5.050	0.952	3.7033	Vor der Ladung mit Akkumulator.
	780	15.970	0.952	4.2033	Nach der Entladung.
	750	15.640	0.980	4.1942	
	700	25.700	1.031	4.4099	
	620	45.500	1.124	4.6580	
Zweite Erhitzung (Fig. 3)					
2h 15m	430°	61.400	$1.428 \times 10^{-3}$	4.788	
2 35	480	13.800	1.333	4.139	
2 45	505	10.200	1.290	4.009	
3 05	605	4.080	1.143	3.611	
3 53	680 <sup>1</sup>	2.700	1.053	3.431	Vor der Ladung.
4 03	690 <sup>2</sup>	3.356	1.042	3.525	Nach der Entladung.
	730	2.800	1.000	3.447	
4 20	780	6.690	0.952	3.825	
4 35	830	12.300	0.909	4.090	
4 45	880	20.300	0.869	4.307	
4 50	930	24.480	0.833	4.389	
5 00	980	52.500	0.800	4.720	
5 15	1080	20.300	0.741	4.307	
	1130	10.800	0.714	4.033	
5 20	1180	7.540	0.689	3.877	
<sup>1</sup> Vor der Ladung. <sup>2</sup> Nach der Ladung mit Akkumulator.					

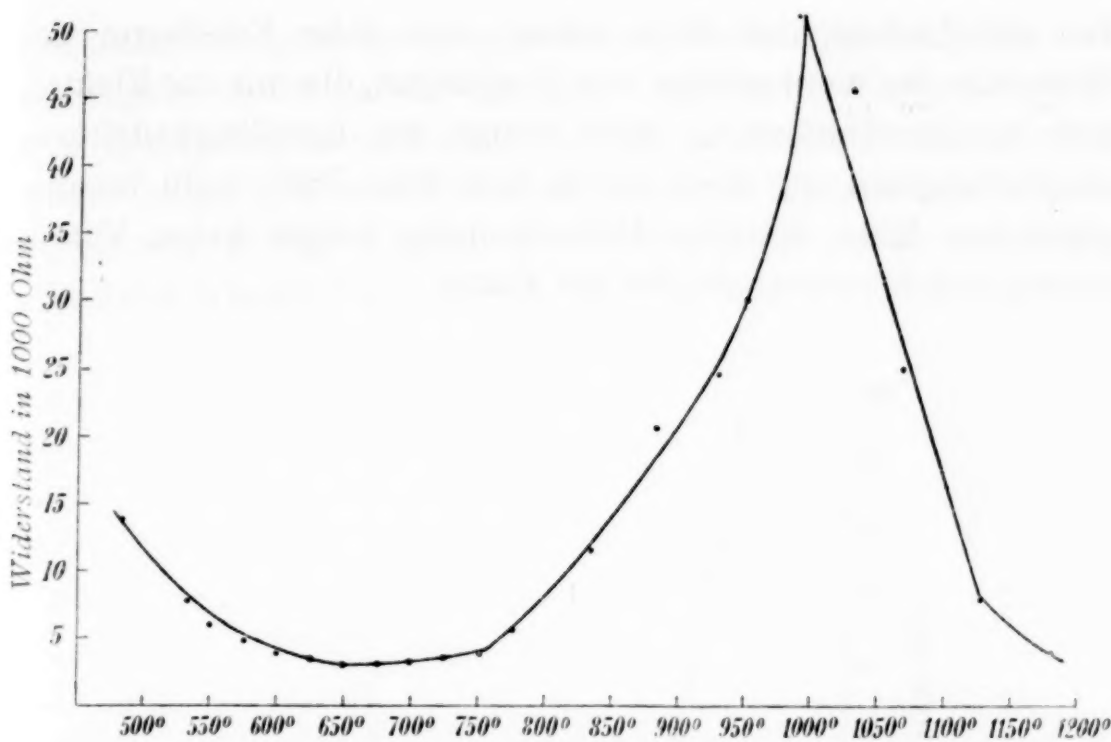


Fig. 3. Quarz I, zweite Erhitzung.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absolutem Maße	log W	
Dritte Erhitzung (Fig. 4 und Fig. 5)					
3 <sup>h</sup> 00 <sup>m</sup>	730	490.000	$1.000 \times 10^{-3}$	5.6902	
3 30	830	323.000	0.909	5.5092	
4 00	930	107.600	0.833	5.0318	
4 25	1030	23.300	0.769	4.3674	
4 38	1130	13.500	0.714	4.1303	
4 48	1180	7.540	0.689	3.8774	
4 58	1230 <sup>1</sup>	4.180	0.667	3.6212	Ladung mit Akkumulator.
5 10	1240 <sup>2</sup>	4.180	0.667	3.6212	
5 25	1280 <sup>1</sup>	2.580	0.645	3.4116	Ladung mit Akkumulator.
5 35	1280 <sup>2</sup>	2.580	0.645	3.4116	
5 45	1305	1.860	0.635	3.2695	

<sup>1</sup> Vor der Ladung.

<sup>2</sup> Nach der Ladung mit Akkumulator.

Bei der ersten Erhitzung sind die Widerstände auffallend gering, da wir bereits bei 685° unter 2000 Ω angelangt sind.

Bei der Ladung der Zelle erfolgt nun eine Erhöhung des Widerstandes wohl infolge von Vorgängen, die mit der Elektrolyse zusammenhängen, dann steigt die Leitfähigkeitskurve wieder langsam an, doch wurde hier über  $780^{\circ}$  nicht hinausgegangen. Eine optische Untersuchung zeigte keine Veränderung des Interferenzbildes der Platte.

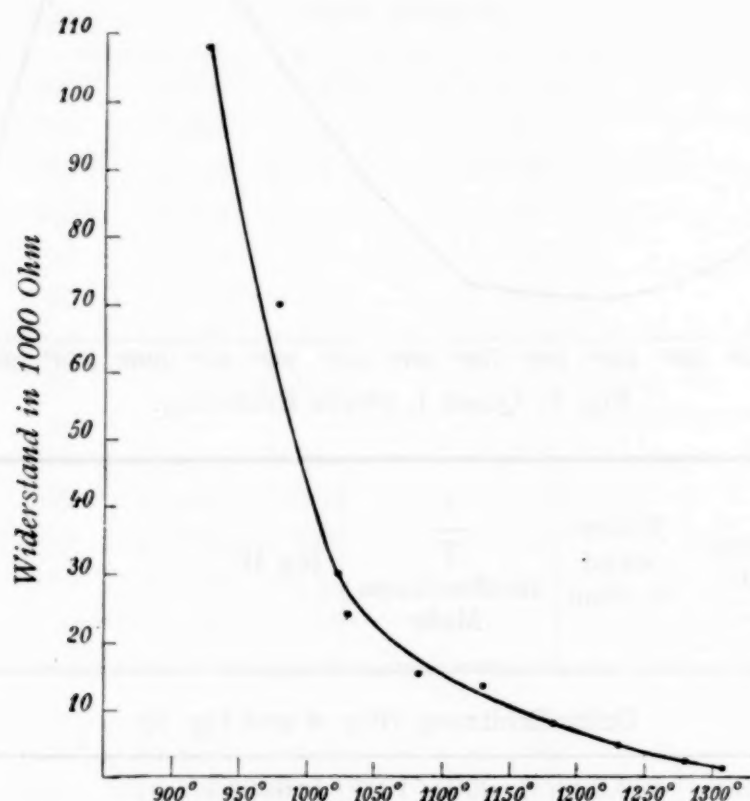


Fig. 4. Quarz I, dritte Erhitzung.

Bei der ersten Erhitzung wurde durch die Ladung bei  $685^{\circ}$  eine Veränderung des Widerstandes bewirkt; die Polarisierung ist immerhin merklich, wenn auch nicht groß.

Die Widerstände sind sehr gering und deuten auf Gehalt an elektrolytisch leitender Beimengung.

Unter  $780^{\circ}$  scheint eine Veränderung stattgefunden zu haben, da plötzlich nach der Ladung mit dem Akkumulator eine starke Erhöhung des Widerstandes von  $5050 \Omega$  auf  $15.790 \Omega$  stattfand.

Es hängt diese Veränderung mit der Ladung und der dadurch bewirkten Elektrolyse des Natriumsilikates zusammen, durch welche sich Natrium an der Kathode ausscheidet. Nun ist aber die Temperatur von  $780^{\circ}$  der Siedepunkt



des Natriums und es fing jetzt das Natrium an, sich zu verflüchtigen, daher die Leitfähigkeit abnehmen muß; es nähert sich der Quarz immer mehr dem Zustand, welchen ein reiner Quarz zeigt, und erst bei noch weiterer Temperaturerhöhung haben wir keinen Einfluß der Beimengung mehr; die Kurve fällt dann wieder von 930° an.

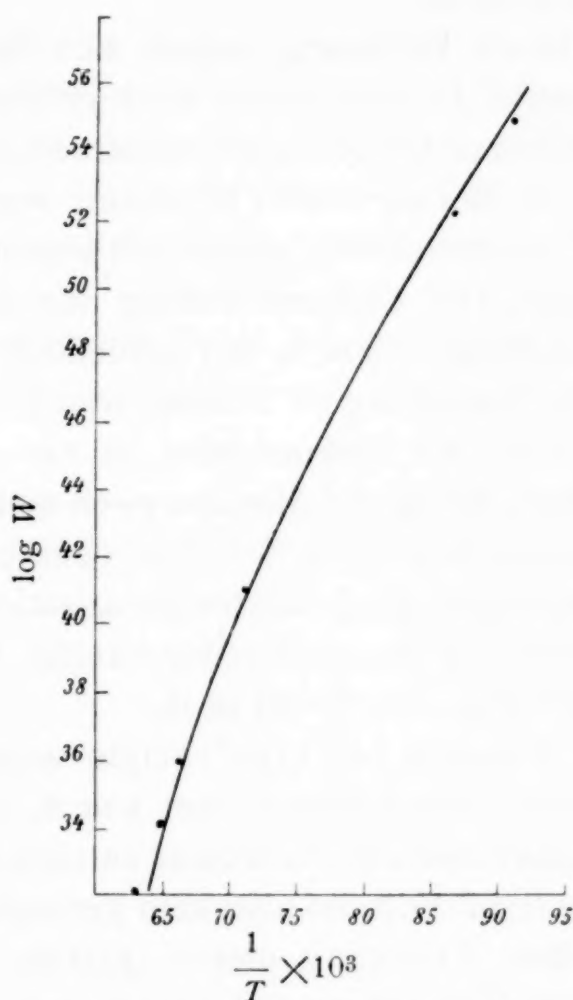


Fig. 5. Quarz I, dritte Erhitzung.

Mit der von Le Chatelier beobachteten Volumsvermehrung des Quarzes und der von Mügge beobachteten optischen Veränderung bei zirka 575° hat jene Änderung wohl keinen Zusammenhang.

Bei der zweiten Erhitzung sind die Widerstände wieder sehr geringe, die Kurve ist nun eine regelmäßige wieder bis zum Polarisationsversuch bei 680°, worauf wieder nach der Entladung ein Ansteigen des Widerstandes sich bemerkbar macht. Von 730° an steigt der Widerstand sehr stark und regelmäßig bis 980°, worauf wieder ein langsames Fallen des

Widerstandes eintritt. Der Punkt von  $750^{\circ}$  wäre aber hier nicht als ein Umkehrpunkt zu betrachten, sondern als der Punkt, von welchem an die elektrolytische Leitung verursachende Beimengung wirkungslos wird; von da an tritt dann die wirkliche Leitfähigkeit allmählich ein und bei  $980^{\circ}$  wäre die reine Quarzsubstanz erreicht, daher muß dann der Widerstand wieder fallen.

Bei der dritten Erhitzung zeigen sich dann die hohen wahren Widerstände, die aber immer noch größer sind als die des Quarzes parallel zur Achse, die ich seinerzeit gemessen hatte.

Polarisation. Bei der ersten Erhitzung war der Versuch, welcher bei  $685^{\circ}$  unternommen wurde, mit einem Akkumulator ausgeführt worden. Die Ladezeit betrug nur 2 Minuten, der Ladestrom war anfangs  $0.5\text{ m A}$ , fiel schließlich auf Null. Der Ausschlag bei der Entladung ist  $20\text{ mm}$ , was  $0.0038\text{ m A}$  und  $0.11\text{ Volt}$  entspricht. Als Thermostrom ist nur ein Anteil von  $2\text{ mm}$  zu betrachten, der nach 7 Minuten noch nicht verschwand.

Bei der zweiten Erhitzung war bei dem bei  $680^{\circ}$  unter denselben Bedingungen ausgeführten Polarisationsversuch ein Ladungsstrom von  $2\text{ m A}$ , welcher bald abfiel. Der Ausschlag war wie früher  $20\text{ mm}$ , d. i.  $0.041\text{ m A}$ .

Der zweite Versuch bei  $1180^{\circ}$  zeigte wieder mit einem Akkumulator einen Ladungsstrom von  $1\text{ m A}$ . Der Ausschlag ist stark,  $55\text{ mm}$  des Polarisationsstromes entsprechen  $0.089\text{ m A}$  beziehungsweise  $0.67\text{ Volt}$ , ist also kein geringfügiger.

Bei der dritten Erhitzung dieses Quarzes ergab ein bei  $1230^{\circ}$  ausgeführter Versuch einen Ladungsstrom von  $1.2\text{ m A}$ , die Ladungszeit betrug auch hier 5 Minuten; der Entladungsstrom gibt einen Ausschlag von  $45\text{ mm}$ , was nach Abzug des Thermostromausschlages, der nicht mehr abfällt, einer elektromotorischen Kraft des Polarisationsstromes von  $0.31\text{ Volt}$  und  $0.071\text{ m A}$  entspricht.

Bei der dritten Erhitzung sind die Verhältnisse wieder andere, zuerst bis  $750^{\circ}$  ein enormer Widerstand, der nun regelmäßig abfällt, aber gegen früher höhere Werte gibt; erst bei  $1300^{\circ}$  nähern sich die Werte einander. Der Polarisationsversuch gibt einen nicht unbeträchtlichen Ausschlag, wobei vor und nach demselben der Widerstand sich nicht weiter ändert.

Demnach zeigt der Quarz auch bei einer hohen Temperatur, bei welcher den Widerständen nach die die sekundäre elektrolytische Leitfähigkeit der niederen Temperaturen hervorruhenden Stoffe nicht mehr wirksam sind, Polarisation, welche darauf hindeutet, daß doch der Quarzsubstanz, wenn auch in geringem Maße, elektrolytische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen nicht fremd ist.

Der Versuch bei  $1280^{\circ}$  ergibt einen großen Anfangsausschlag von  $54\text{ mm}$ , entsprechend  $0.115\text{ m A}$ . Zieht man den konstant bleibenden Ausschlag von  $5\text{ mm}$  als Thermostrom ab, so verbleiben  $i = 0.104\text{ m A}$ , was einer Spannung von  $0.27\text{ Volt}$  entspräche. Der Ladungsstrom war  $2.0\text{ m A}$ , also bedeutend größer als bei der Temperatur von  $1230^{\circ}$ , der Widerstand  $2580\text{ Ohm}$ , gegenüber  $4180$  bei der letztgenannten Temperatur.

### Quarz II.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm	
2h 35m	$945^{\circ}\text{ C}$	9600	
3 05	1070	1690	
3 10	1090	1410	
3 24	1100	1210	
3 47	1120	1030	Erster Polarisationsversuch.
4 12	1200	1080	
4 15	1240	880	
4 30	1270	666	

Bei diesem Versuch sinkt der Widerstand regelmäßig mit der Temperatur; eine Erhöhung, die aber nur unbedeutend war, findet bei dem Polarisationsversuch statt, indem der Widerstand von  $1030\text{ Ohm}$  bei  $1120^{\circ}$  sich auf  $1080$  bei  $1200^{\circ}$  gehoben hat.

Eigentümlich ist der schon bei  $945^{\circ}$  geringe Widerstand, der nicht der Quarzsubstanz entspricht, sondern auch hier auf Beimengung schließen läßt. Die Polarisation ist trotzdem bis  $1120^{\circ}$  eine geringe, entsprechend  $0.074\text{ m A}$ ; auch hier dürfte

es sich wohl nicht mehr um die besprochene sekundäre elektrolytische Leitfähigkeit handeln.

### Quarz III (parallel der Achse).

(Fig. 6.)

Temperatur von 0° gerechnet	Widerstand in Ohm	
920°	101.100	
1020	61.429	
1110	21.949	Erster resultatloser Polarisationsversuch. Durch die Ladung wird der Widerstand nicht merklich verändert.
1140	16.596	
1190	9.607	
1220	7.543	Zweiter Polarisationsversuch.
1250	5.748	
1290	4.900	
1305	4.084	Dritter Polarisationsversuch.

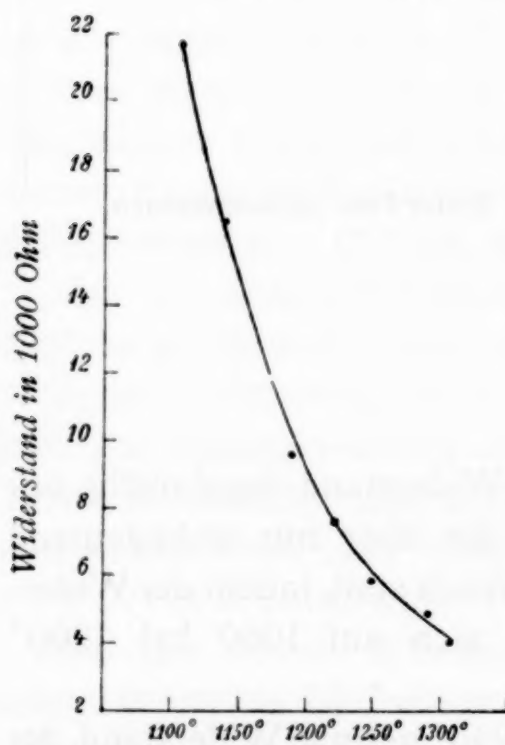


Fig. 6. Quarz III.

Bei 1190° beträgt der Ausschlag nur 10 *mm*, während bei 1290° zirka 16 *mm* Ausschlag gemessen werden. Die Polarisation ist gering, da in diesen Beträgen auch der Thermostrom enthalten ist.

Dieser Quarz zeigt ganz bedeutende Unterschiede gegenüber dem früheren, die nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen können. Offenbar ist hier ein Quarz vorgelegen, der frei von Beimengungen an Natriumsilikat war, daher die hohen Widerstände und die sehr geringe Polarisationsspannung. Bei Quarzen parallel zur Achse tritt immer erst bei hoher Temperatur eine kleine Polari-



sation bei noch hohen Widerständen auf und in dieser Hinsicht stimmt dann dieser Quarz mit dem früher untersuchten überein.

Dieser Quarz war parallel der Achse geschnitten, muß also ganz große Unterschiede zeigen, wie bereits früher<sup>1</sup> bei solchen Quarzen gezeigt wurde. Den großen Widerständen entsprechend ist der Polarisationsausschlag, der also dieses Mal der Quarzsubstanz und nicht den Beimengungen zukommt, weit geringer. Die Zahlen sind nur wenig höher als bei den früher untersuchten, parallel der Achse geschnittenen Quarzplatten. Ich verweise auf die früheren Ausführungen.

### Rauchquarz A.

(Fig. 7.)

Zeit	Temperatur	Widerstand	$\frac{1}{T}$	log W	
8 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup>	770	156.000	$0.962 \times 10^{-3}$	5.193	
9 15	900	47.000	0.855	4.672	
9 35	1020	23.000	0.775	4.362	
9 50	1070	12.000	0.746	4.079	
9 55	1100	10.000	0.727	4.000	Ladung mit Straßenstrom.
10 15	1130	8.200	0.714	3.914	
10 37	1200	3.600	0.680	3.556	
10 42	1200	2.270	0.680	3.356	
10 50	1200	1.870	0.680	3.272	Ladung mit Straßenstrom.
11 10	1210	2.220	0.676	3.346	Ladung mit Straßenstrom.
11 15	1250	1.300	0.658	3.114	
11 30	1300	1.080	0.637	3.033	
11 35	1305	960	0.635	2.982	

Bei der ersten Polarisationsmessung war die Temperatur während des Ladens nicht konstant geblieben, so daß diese Messung nicht gut verwertet werden kann; der Ausschlag war bei 1105° bis 1130° enorm groß und entspricht einem Polarisationsstrom von 1.171 m A.

<sup>1</sup> Leitfähigkeit fester Silikate, I. c., p. 20.

Bei  $1200^{\circ}$  war der Widerstand  $1870 \Omega$ , die Ladung erfolgte hier mit dem Straßenstrom und dauerte 5 Minuten. Es gingen anfangs  $2 \text{ mA}$  durch, welche nach 5 Minuten auf  $1.1 \text{ mA}$

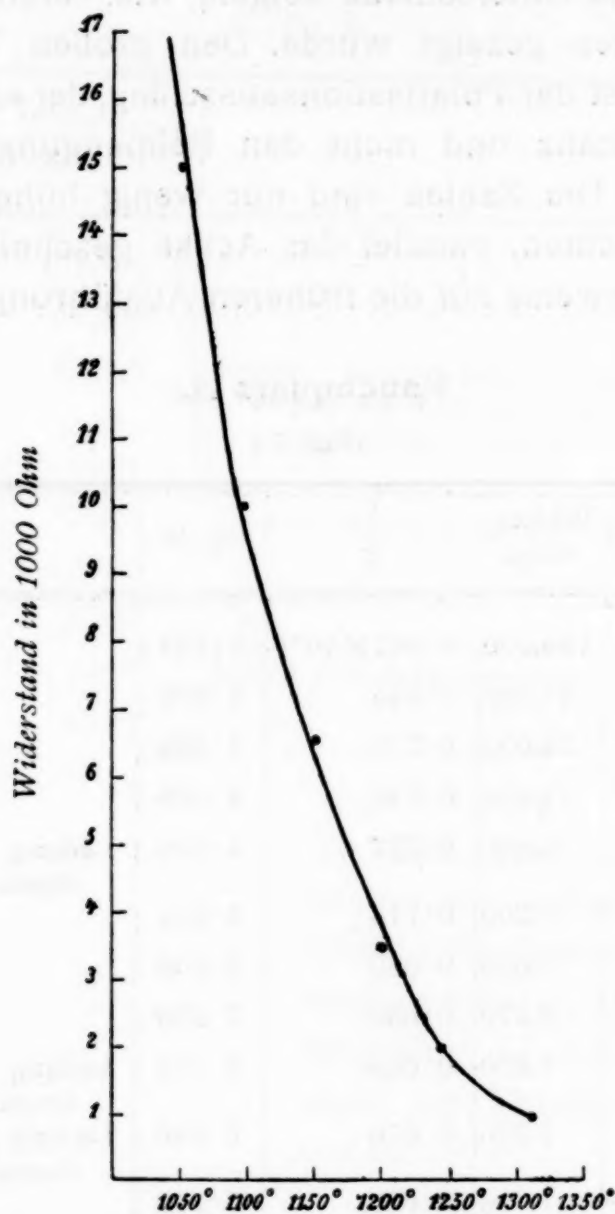


Fig. 7. Rauchquarz A.

abfielen. Auch hier war der Ausschlag an dem Spiegelgalvanometer groß, so daß der Zeiger über die Skala hindurchging. Nach 1 Minute waren noch  $105 \text{ mm}$  Ausschlag sichtbar, eine genaue Messung war daher nicht möglich; nähme man letztere Zahl, so erhielte man  $0.905 \text{ mA}$  und eine Spannung von  $1.69 \text{ Volt}$ ; aber die elektromotorische Kraft war viel größer. Wahrscheinlich haben wir es mit sekundärer Leitfähigkeit zu tun.

**Rauchquarz B.**

(Fig. 8.)

Temperatur	Widerstand in Ohm	
850° C	12.700	
890	13.530	
900	18.170	Wahrscheinlich rührt diese Erhöhung von Übergangswiderständen her.
950	15.000	
1000	9.800	
1050 <sup>1</sup>	5.920	
1120	3.790	Ladung mit dem Straßenstrom, nach der Ent- ladung betrug der Widerstand 6660.
1150	1.700	
1210	850	
1250	700	Nach dem Laden mit dem Straßenstrom betrug der Widerstand 1570.
1290	1.010	
1300	960	

Bei diesem Rauchquarz sind wie bei dem auf p. 525 erwähnten geringe Widerstände zu verzeichnen. Die Kurve verläuft sehr regelmäßig; bei der Ladung mit dem Akkumulator wird eine Erhöhung des Widerstandes beobachtet; die Polarisierung ist schon bei 1050° merklich. Diese Kurve nähert sich der des Quarzes I, weicht aber von jener des Rauchquarzes A erheblich ab. Die Kurve des ersten Rauchquarzes ist eine andere, die Widerstände sind viel höher als bei den anderen Quarzen und erst von 1000° an nähern sich die Zahlen.

Ein Polarisationsversuch mit dem Rauchquarz B wurde bei 1250° ausgeführt; Ladungszeit mit einem Akkumulator 5 Minuten; der Ladungsstrom betrug 2 m A, welcher nach 5 Minuten verschwunden war. Die Entladung ergab einen Ausschlag von 54 mm, wovon 5 mm auf Rechnung des Thermostromes kommen; dem entspricht ein Polarisationsstrom von 0·104 m A,

<sup>1</sup> Auffallend ist die Erhöhung des Widerstandes durch das Laden; es muß hier an chemische Veränderung, die wahrscheinlich die Einschlüsse im Natriumsilikat betreffen, gedacht werden.

beziehungsweise 0·49 Volt; er ist also ganz erheblich und überdies bei einer Temperatur, bei welcher wenigstens ein Teil der Beimengung ihre Wirkung verloren haben mußte.

Die Quarze verhalten sich demnach sehr verschieden; ihre elektrolytische Leitung ist zum größten Teil auf Beimengungen

von Flüssigkeit zurückzuführen; je nach der vorhandenen Menge dieser und ferner je nach der Verteilungsart ist die Leitfähigkeit und auch die Spannung des Polarisationsstromes verschieden.<sup>1</sup> Wo reiner Quarz vorliegt, ist der Widerstand ein großer und umgekehrt, wo der Widerstand bei verhältnismäßig geringer Temperatur klein ist, liegen Beimengungen vor; dann ist auch der Polarisationsstrom sehr merklich. Aber auch bei hohen Widerständen (p. 513) ist ein kleiner Betrag dafür ermittelt, der wie bei Quarzen parallel der Achse nicht sekundärer Leitfähigkeit zuzuschreiben ist.

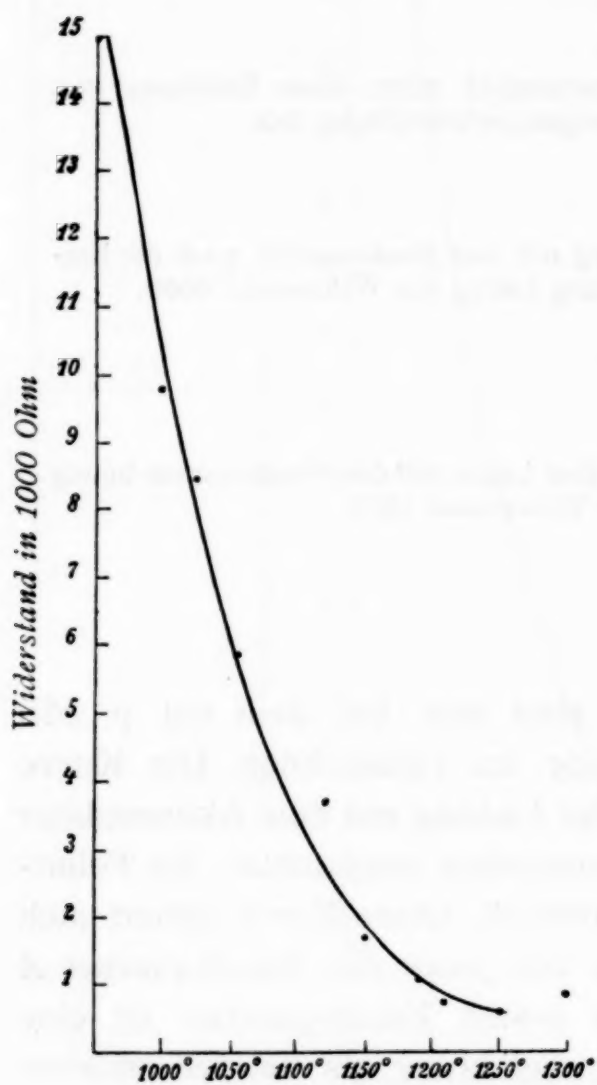


Fig. 8. Rauchquarz B.

### Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Es wurde eine sehr reine Platte von weißem Saphir aus Ceylon verwendet, in welcher unter dem Mikroskop keine Einschlüsse zu bemerken waren. Die Krystallplatte war senkrecht zur optischen Achse geschnitten und auffallend durchsichtig und rein. Zu beachten ist auch ein nach Erhitzung der

<sup>1</sup> Vgl. die Arbeiten von Warburg und Tegetmeyer, l. c.



Platte auf  $1330^{\circ}$  unternommener Färbungsversuch mit Radiumstrahlen. Wie bekannt,<sup>1</sup> wird auch weißer Saphir durch diese Strahlung gelbbraun gefärbt; der auf obige Temperatur erhitzte Saphir wird nun gerade wie der ursprüngliche gelbbraun gefärbt, die färbende Substanz scheint also in der Substanz des Saphirs selbst zu liegen und nicht beigemischt zu sein; beim Erhitzen schwindet die Färbung. Ein braungelber Saphir gab ungefähr dieselben Werte für die Leitfähigkeit wie der ungefärbte, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Färbung schon viel früher verschwindet, als Leitfähigkeit wahrnehmbar ist, die ja erst bei zirka  $800^{\circ}$  meßbar wurde.

Die folgenden Werte der ersten Erhitzung wurden mit dem ungefärbten Stein erhalten, doch ist der Umstand belanglos wegen der Entfärbung in der Hitze.

Wie aus den beiden Zahlenreihen ersichtlich ist, sind die Werte der ersten Erhitzung anfangs größer, wie dies immer bei der Versuchsanordnung mit Krystallplatten der Fall ist; bei  $1000^{\circ}$  sind sie nicht sehr verschieden, wenn man berücksichtigt, daß ein Unterschied von  $10^{\circ}$  große Widerstandsdifferenzen mit sich bringt.

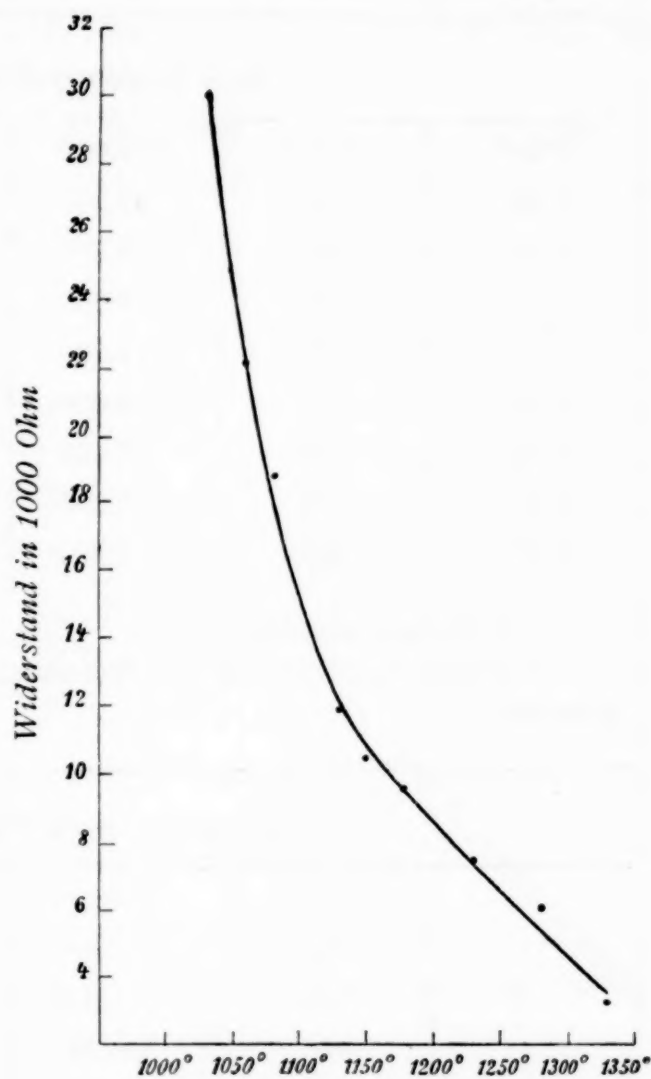


Fig. 9. Saphir.

<sup>1</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910, p. 62.

## Saphir.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absoluter Zählung	log W
Erste Erhitzung (Fig. 9.)				
3 <sup>h</sup> 36 <sup>m</sup>	830°	275.000	0·000909	5·4393
3 45	930	79.300	883	4·8993
4 00	1030	29.200	769	4·4654
	1080 <sup>1</sup>	18.600	741	4·2695
	1130	11.700	714	4·0682
4 16	1180	9.600	687	3·9823
4 55	1230	7.500	667	3·8751
5 20	1280	6.200	645	3·7924
5 30	1330 <sup>2</sup>	3.300	625	3·5185
Zweite Erhitzung (Fig. 10)				
	830°	140.000	0·000909	5·3802
	880	115.000	870	5·0607
	930	40.000	833	4·6021
	1010	25.000	781	4·3979
4 20	1080	13.800	741	4·1399
	1130	10.200	714	4·0086
	1180	7.500	690	3·8751
	1230	5.600	667	3·7482
	1280 <sup>3</sup>	11.300	645	4·0531
	1290	13.800	642	4·1399
<sup>1</sup> Polarisationsversuch. <sup>2</sup> Polarisationsversuch; der Widerstand war nach demselben nicht geändert. <sup>3</sup> Bei 1200° wurde ein Polarisationsversuch ausgeführt, ein zweiter bei 1280°; hierbei ergab sich das merkwürdige Resultat, daß der nach der Entladung gemessene Widerstand größer war wie früher vor der Entladung.				

Saphir zeigt bei niederen Temperaturen überaus hohe Widerstände, erst bei  $1050^\circ$  ungefähr fallen sie sehr bedeutend und bei  $1200^\circ$  haben wir nur einige tausend Ohm.

Ganz auffallend groß ist hier die Polarisationsspannung, wenn man sie mit den früher behandelten Krystallen vergleicht.

Auch war hier nachher Rauheit der Elektroden zu beobachten; die eine Seite der Saphirplatte war rau und wie geätzt, mit kleinen Vertiefungen.

Optische Veränderungen konnten nach dem Erhitzen an dem Saphir, soweit es sich um sein Interferenzbild im Konoskop handelt, nicht beobachtet werden.

**Polarisation.** Mit dieser Saphirplatte wurde bei der ersten Erhitzung bei  $1180^\circ$  ein Polarisationsversuch unternommen, der einen bedeutenden Ausschlag gab; die erste Messung dagegen gab nur einen sehr geringfügigen Ausschlag. Bei  $1180^\circ$  war der Widerstand 9600 Ohm, der Ladungsstrom, welcher von einem Akkumulator

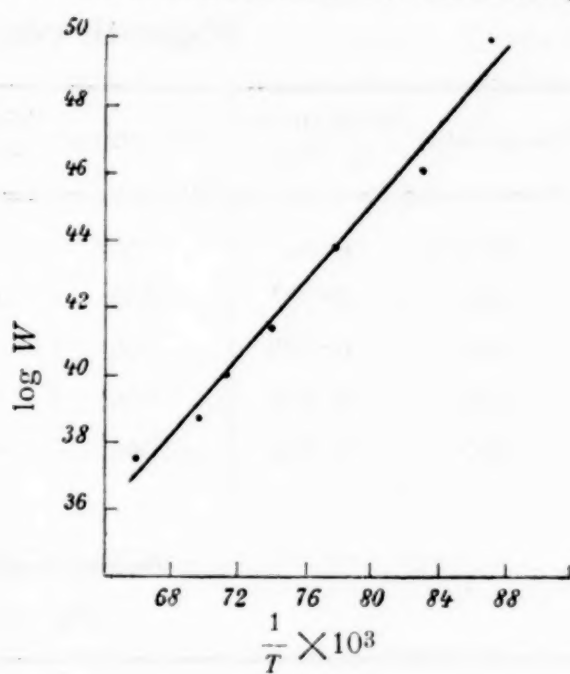


Fig. 10.

geliefert wurde, war  $0.1 \text{ m A}$ , der Entladungsstrom betrug  $2.5 \text{ m A}$ , welchen  $0.24 \text{ Volt}$  entsprechen.

Bei  $1280^\circ$  war der Ladestrom  $0.5 \text{ m A}$ ; für den Polarisationsstrom erhält man  $i = 0.066 \text{ m A}$ , beziehungsweise  $0.41 \text{ Volt}$ .

Bei  $1330^\circ$  (Versuch 2) war der Ladungsstrom  $1 \text{ m A}$ , der durch die Platte ging; der Widerstand ist  $2300 \text{ Ohm}$ . Der Ausschlag ist sehr groß,  $54 \text{ m A}$ , entsprechend einem Polarisationsstrom von  $0.115 \text{ m A}$ , beziehungsweise  $0.28 \text{ Volt}$ .

Wir wissen, daß der Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) im Schmelzzustand stark elektrolytisch leitet, und beruht ja die Aluminiumfabrikation auf der Elektrolyse der Tonerde. Der Schmelzpunkt des Saphirs ist sehr hoch, zirka  $1750^\circ$  bis  $1800^\circ$ , so daß bei meinen Versuchen noch  $400^\circ$  mindestens zum Schmelzpunkt fehlten;

irgendein Grund zu einer sekundären Ursache der starken Polarisationserscheinungen liegt hier nicht vor, denn, wenn etwa eine ähnliche Erscheinung wie bei Quarz vorläge, so müßten auch ähnliche Verhältnisse wie bei diesem zur Erscheinung kommen, nämlich starke Leitfähigkeit bei niedriger Temperatur und verminderte Leitfähigkeit bei hoher Temperatur. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß bei Saphir Elektrolyse schon im festen Zustande eintritt, um so mehr als die Oberfläche im Kontakt mit den Elektroden angegriffen war.

### Magnetit von Pfitsch.

Temperatur	Widerstand in Ohm	Temperatur	Widerstand in Ohm	Temperatur	Widerstand in Ohm
375°C	0·64	750°	0·786	1100°	0·666
450	0·70	805	0·712	1150 <sup>1</sup>	0·650
500	0·739	900	0·694	1175	0·639
600	0·808	950	0·680	1200	0·639
655	0·802	1000	0·678		

### Zweite Erhitzung.

(Fig. 11.)

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm		Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm
8 <sup>h</sup> 05 <sup>m</sup>	15°	1·198		10 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup>	700°	0·754
8 20	100	0·945		11 00	800	0·751
8 30	200	0·887		11 15	900	0·751
8 55	300	0·835		11 27	1000	0·712
9 35	400	0·818		11 50	1100	0·694
10 00	500	0·739	} Minimum undeutlich	12 00	1150	0·694
10 20	600	0·754				

Magneteisen ist ein Körper mit metallischer Leitung, der schon bei der Temperatur von 15° große Leitfähigkeit besitzt,



die sich bei Temperaturerhöhung nur noch wenig verändert. Zwischen  $15^\circ$  und  $1170^\circ$  ist der Unterschied zirka  $\frac{1}{2}$  Ohm, so daß der Widerstand bei ersterer Temperatur nicht ganz doppelt so hoch ist wie bei  $1170^\circ$ . Das Magneteisen verändert sich jedoch bei hohen Temperaturen und hat nach dem Herausnehmen aus dem Ofen eine grünlichschwarze Farbe angenommen.

Polarisation ist nicht zu bemerken; jedenfalls ist hier Elektronenleitung vorhanden. Einen Minimalpunkt habe ich in der Kurve nicht wahrgenommen, doch sind genaue Messungen mit Gleichstrom hier nötig; denn wie aus meinen Zahlen

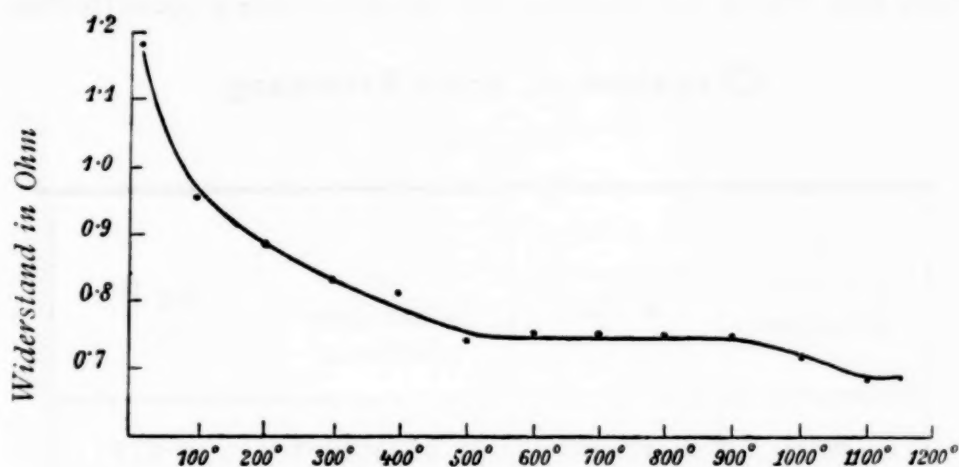


Fig. 11. Magneteisen.

hervorgeht, sind die Unterschiede der gemessenen Widerstände so gering, daß die Kurve keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann.

Beyeringk hat nach Wiedemann eine Kurve der Leitfähigkeit des Magnetits bis  $130^\circ$  gegeben. Die Kurve ist der meinigen ähnlich, die Werte etwas geringer. Auch Haßlinger untersuchte künstliches Eisenoxyduloxyd und erhielt eine analoge Kurve.

Den Magnetit hat auch Königsberger, jedoch bei niedrigeren Temperaturen untersucht; er fand einen Minimalpunkt. Seine Messungen dürften bei niedrigeren Temperaturen genauer ausgefallen sein wie die meinen, da, wie erwähnt, wegen der Übergangswiderstände bei niedrigeren Temperaturen die Messungen nach meiner Methode nicht so genau sind. Auch wäre hier

die Untersuchung besser mit einem längeren Stäbchen ausgefallen.

### Zinkblende (ZnS).

Eine gelbe spanische Zinkblende zeigte bei 400° noch keine Leitfähigkeit. Die vergoldete Platte war in der Presse zwischen Platinelektroden eingespannt worden. Über 420° zu erhitzen, war wegen der beginnenden Zersetzung nicht möglich.

### Chrysoberyll ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ).

Der verwendete Chrysoberyll stammt von Ceylon; er war gelblich. Die Platte ist parallel der Spaltrichtung geschliffen.

### Chrysoberyll, erste Erhitzung.

(Fig. 12.)

$T$ von 0° C. gerechnet	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absoluter Zählung	log $W$
800°	41.000	$0.935 \times 10^{-3}$	4.612
900	37.600	0.855	4.575
1000	33.290	0.787	4.522
1100	20.860	0.730	4.319
1200	16.450	0.680	4.216
1250	13.420	0.658	4.128
1310	9.600	0.633	3.982
1370	8.520	0.610	3.930

Die Polarisationsversuche bei Chrysoberyll, bei 1200° mit dem Straßenstrom durchgeführt, ergaben einen Ausschlag von 11.4 mm, welcher nach 5 Minuten auf 10.7 mm, also fast gar nicht abfiel; es liegt also kein Polarisationsstrom vor. Auch bei 1250° war fast nur Thermostrom vorhanden.

Bei der ersten Erhitzung war bei 1370° ein Polarisationsversuch unternommen worden. Die Ladezeit war 15 Minuten, also größer als bei anderen Versuchen, und der Ladestrom war

anfangs bedeutend,  $31\text{ m A}$ , und sank zum Schluß auf  $5\text{ m A}$  herab. Die Entladung ergab einen anfänglichen Ausschlag von  $12.5\text{ mm}$ , entsprechend  $1.598\text{ m A}$ , doch war der größere Teil auf Rechnung von Thermostrom zu setzen. Für den Polarisationsstrom verbleiben nur  $0.32\text{ m A}$ .

Da der Ausschlag merkwürdigerweise nicht oder vielmehr um nur  $5\text{ mm}$  herabsank, so daß weitaus der größte Teil hier nicht auf Rechnung des Polarisationsstromes kommt, so dürften hier Peltier'sche Ströme neben gewöhnlichen Thermostromen vorliegen; nur ein geringer Polarisationsstrom ist bei  $1370^\circ$

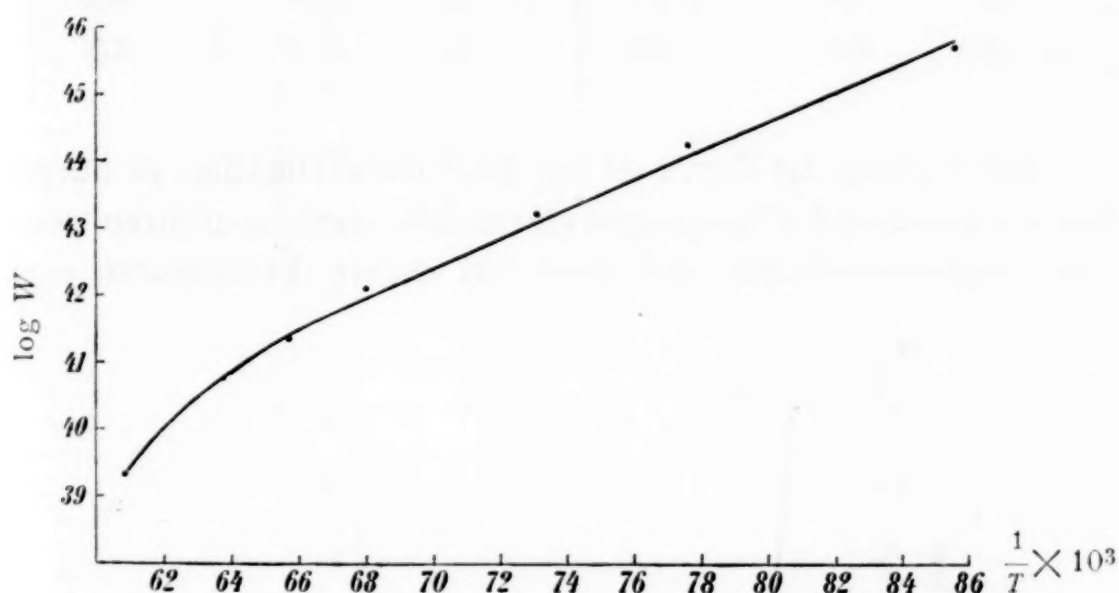


Fig. 12. Chrysoberyll.

vorhanden. Allerdings ist der Schmelzpunkt des Chrysoberylls ein außerordentlich hoher, so daß jene Temperatur noch weit unter dem Schmelzpunkt liegt.

Es war zu erwarten, daß Salze wie Chrysoberyll und auch Magneteisen elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, was sich nicht bestätigt; allerdings ist ja die Salznatur mehr hypothetisch, z. B. bei Magneteisen  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Granat, Almandin.

Zur Untersuchung gelangte ein orientalischer Almandin; die Platte zeigt schön hellrote Färbung, keine Einschlüsse, jedoch einige kleinere Sprünge. Bei Granat ist leider mit dem

Umstände zu rechnen, daß derselbe infolge seines Eisengehaltes sich zersetzt.

### Granat, Almandin.

(Fig. 12.)

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm	Zeit	Temperatur	Widerstand in Ohm
9 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup>	610°	9.230	10 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup>	850°	790
10 03	640	4.590	11 06	900	970
10 15	700	2.920	11 15	950	900
10 28	750	2.070	11 26	1000	500
10 45	800	820	11 35	1015	270

Der Verlauf der Kurve ist bei 900° unregelmäßig; es dürfte dies entweder auf Übergangswiderstände zurückzuführen sein oder wahrscheinlicher auf eine bei dieser Temperatur ein-

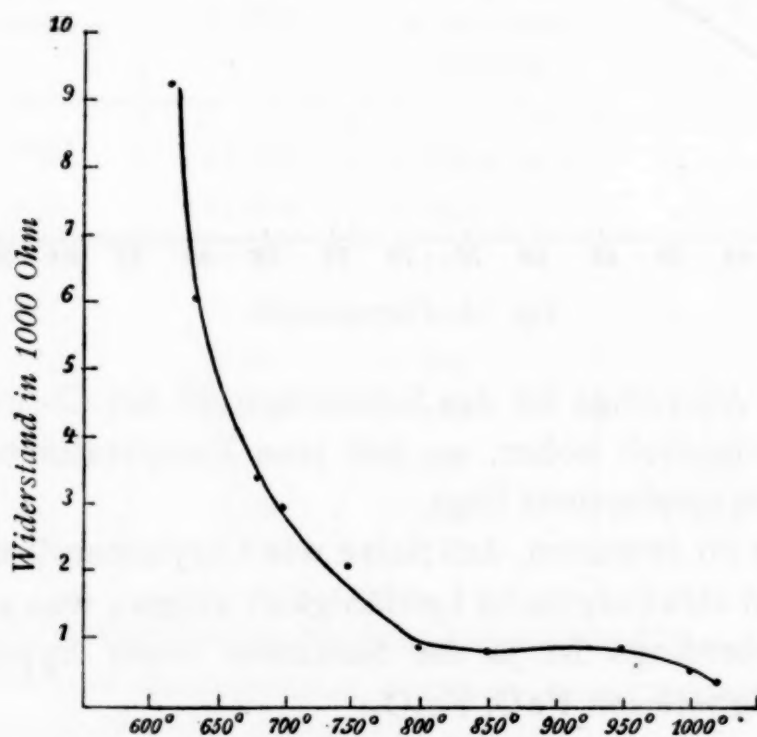


Fig. 13. Granat.

getretene Zersetzung des eisenreichen Granates. Bei dem Herausnehmen des Granates zeigt sich in der Tat, daß der Granat, der früher rosenfarben war, dunkelschwarzbraun und trübe geworden war. Es wurde von diesem Granat ein Bruchstück unter



dem Krystallisationsmikroskop beobachtet und es ergab sich Veränderung gegen  $900^{\circ}$  bis  $950^{\circ}$ ; der Schmelzpunkt liegt zwischen  $1150^{\circ}$  bis  $1250^{\circ}$ , der Schmelzbeginn ist  $1150^{\circ}$ , doch der Schmelzprozeß geht nur äußerst langsam vor sich, wie ja bei den meisten Tonerdesilikaten.

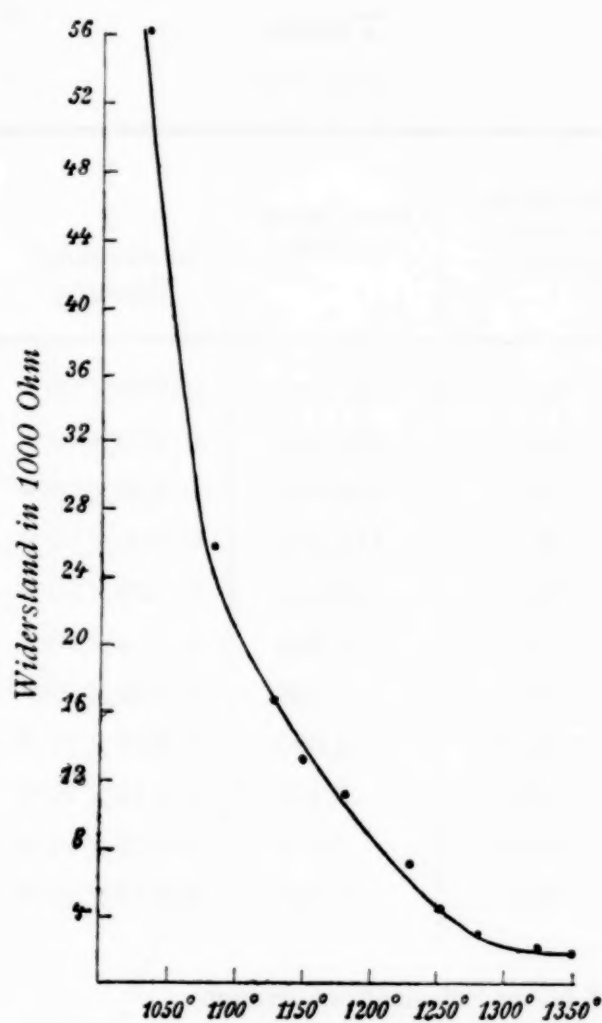


Fig. 14. Topas.

Polarisationsversuche wurden bei  $635^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  ausgeführt, wobei die Ladung mit einem Akkumulator erfolgte. Der erste Versuch war erfolglos, der zweite ergab einen kleinen Ausschlag von 10 mm, also sehr unbedeutend. Da der Granat überdies seine Zusammensetzung verändert hatte, wurde die Erhitzung nicht weiter fortgesetzt.

### Topas.

Es wurde ein farbloser sibirischer Topas parallel der Basis verwendet; die optische Untersuchung ergab den gewöhnlichen

großen Achsenwinkel. Die erste Erhitzung erfolgte bis  $1000^{\circ}$ ; bei dieser Temperatur war ein Widerstand von zirka 90.000 Ohm meßbar. Die nach der Abkühlung vorgenommene Untersuchung ergab keine Veränderung des optischen Verhaltens und speziell des Achsenwinkels. Die zweite Erhitzung ergab folgende Werte:

### Topas.

(Fig. 14.)

Zeit	Temperatur von $0^{\circ}$ gerechnet	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absoluter Zählung	$\log W$
3 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	830	323.000	$0.909 \times 10^{-3}$	5.5092
3 50	880	190.000	$0.870 \times 10^{-3}$	5.2788
	940	156.000	$0.826 \times 10^{-3}$	5.1931
4 05	980	116.000	$0.800 \times 10^{-3}$	5.0645
	1030	56.000	$0.769 \times 10^{-3}$	4.7482
4 25	1130	16.300	$0.714 \times 10^{-3}$	4.2122
4 50	1180 <sup>1</sup>	11.050	$0.689 \times 10^{-3}$	4.0434
5 15	1250 <sup>2</sup>	4.080	$0.658 \times 10^{-3}$	3.6107
5 20	1280	3.100	$0.645 \times 10^{-3}$	3.4914
5 31	1330 <sup>3</sup>	2.070	$0.625 \times 10^{-3}$	3.3160
	1350	2.000	$0.617 \times 10^{-3}$	3.3010

<sup>1</sup> Bei  $1180^{\circ}$  erster Polarisationsversuch.  
<sup>2</sup> Bei  $1250^{\circ}$  zweiter Polarisationsversuch. Der Widerstand war nach dem Versuche von 4080 auf 3700 gefallen bei Konstanz der Temperatur.  
<sup>3</sup> Dritter Polarisationsversuch.

Der Ausschlag bei  $1180^{\circ}$  betrug nur 5 mm. Bei  $1250^{\circ}$  war der Ladestrom, den ein Akkumulator lieferte, 0.95 m A; der Ausschlag betrug 17 mm, welcher nach  $1\frac{1}{2}$  Minuten zurückging; es entspräche dies einem Strom von 0.036 m A, beziehungsweise 0.13 Volt.

Bei  $1330^{\circ}$  war der Ladungsstrom 1.8 m A, der Ausschlag 47 mm, entsprechend 0.1 m A, beziehungsweise 0.21 Volt, wobei sich der merkwürdige Umstand ereignete, daß nach

2 $\frac{1}{2}$  Minuten der Strom auf Null abgefallen und nach 3 Minuten ein Ausschlag im entgegengesetzten Sinne von 4 *mm* zu beobachten war, vielleicht infolge eines Peltierstromes. Es darf aber nicht vergessen werden, daß schon bei 1350° die Zersetzung des Topases beginnt und daß chemische Prozesse mitspielen;

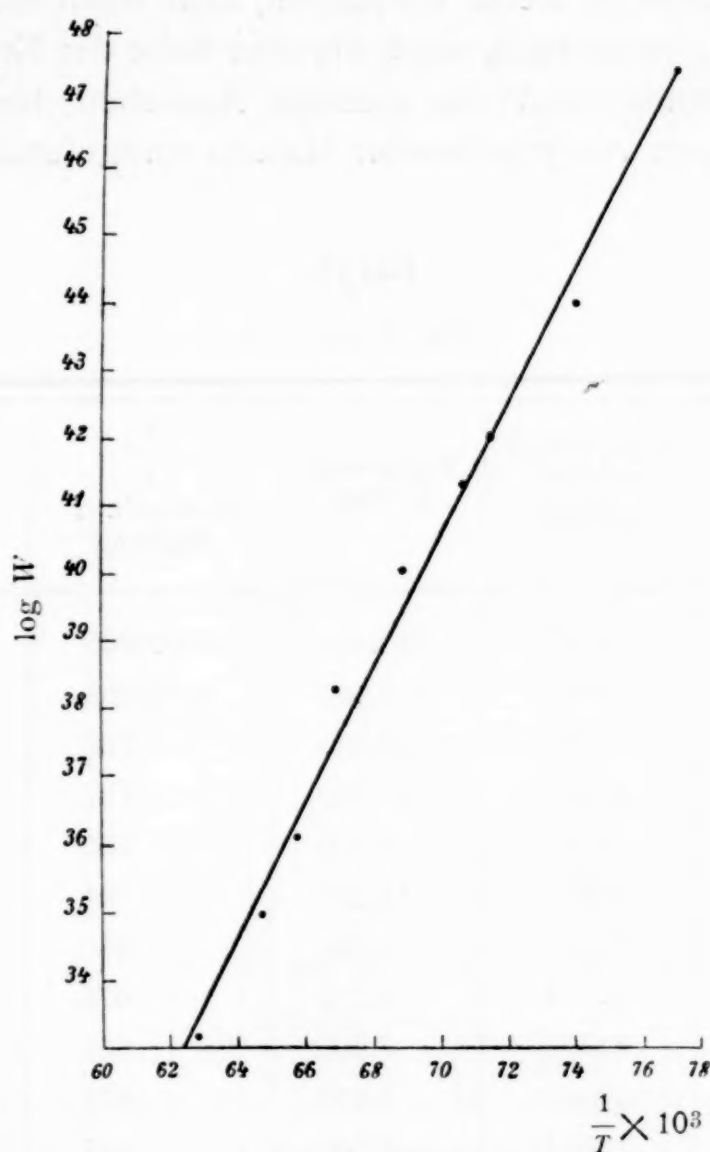


Fig. 15. Topas.

es ist also möglich, daß durch das Laden der Platte die Zersetzung beschleunigt wird.

Der Topas verändert sich wie Granat bei höherer Temperatur; aus der Verbindung  $(\text{Al}_2\text{SiO}_5)_5 \cdot \text{Al}_2\text{SiF}_{10}$  oder  $\text{Al}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{25}\text{F}_{10}$  wird das Fluor ausgetrieben, dabei ist der Topas bei zirka 1250° trübe, undurchsichtig und milchweiß,<sup>1</sup> während er früher

<sup>1</sup> Dieser zersetzte Topas wird durch Radium nicht mehr verändert.

farblos und durchsichtig ist. Der Umwandlungspunkt ließ sich aber nicht genau feststellen.

Die Widerstandskurve ist ziemlich regelmäßig; bei 1200° wird der Widerstand gering und die Kurve verläuft dann fast horizontal.

Polarisation ist sicher vorhanden, denn nicht nur die Elektroden sind etwas rauh, auch die eine Seite der Krystallplatte zeigte ein rauhes und wie geätztes Aussehen; hier hat also wohl Transport von ponderabler Materie stattgefunden.

### Baryt.

(Fig. 16 und 17.)

Zeit	Temperatur von 0° gezählt	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absoluter Zählung	log W
9 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup>	800°	190.000	0·000935	5·2788
	900	101.000	0·000855	5·0043
10 33	1000	40.000	787	4·6021
10 37	1050	27.700	757	4·4425
10 52	1100 <sup>1</sup>	18.500	730	4·2672
11 20	1150	12.200	704	4·0864
11 27	1200	9.000	680	3·9542
11 38	1210 <sup>2</sup>	8.500	676	3·9294
11 50	1250	7.000	658	3·8451
11 58	1300 <sup>3</sup>	5.080	637	3·7059
12 30	1350 <sup>4</sup>	3.200	617	3·5052

<sup>1</sup> Erster Polarisationsversuch.

<sup>2</sup> Zweiter Polarisationsversuch. Die Temperatur hatte sich um 10° erhöht und der Widerstand war durch das Laden von 9000 Ohm auf 8500 Ohm, also verhältnismäßig wenig verändert.

<sup>3</sup> Bei diesem Versuche war der Widerstand nach dem Laden von 5080 auf 4380 Ohm gefallen.

<sup>4</sup> Bei dem letzten Polarisationsversuche war die Temperatur um 10° während des Ladens gestiegen, der Widerstand bei 1360° war 3000 Ohm gegen 3200 Ohm vor dem Laden.



Von Baryt ist es schon bekannt, daß derselbe elektrolytisch leitet, und die Versuche bestätigen dies; sie zeigen aber, was sehr wichtig ist, daß zwischen diesem Salz und manchem der hier untersuchten der Unterschied in der Polarisation auch quantitativ kein so bedeutender ist. Die verwendete Platte war parallel geschnitten.

Bei  $1100^{\circ}$  war der Ausschlag ein ganz minimaler, auch bei  $1200^{\circ}$  war der Ladestrom  $0.1 \text{ m A}$  und der Entladungs-

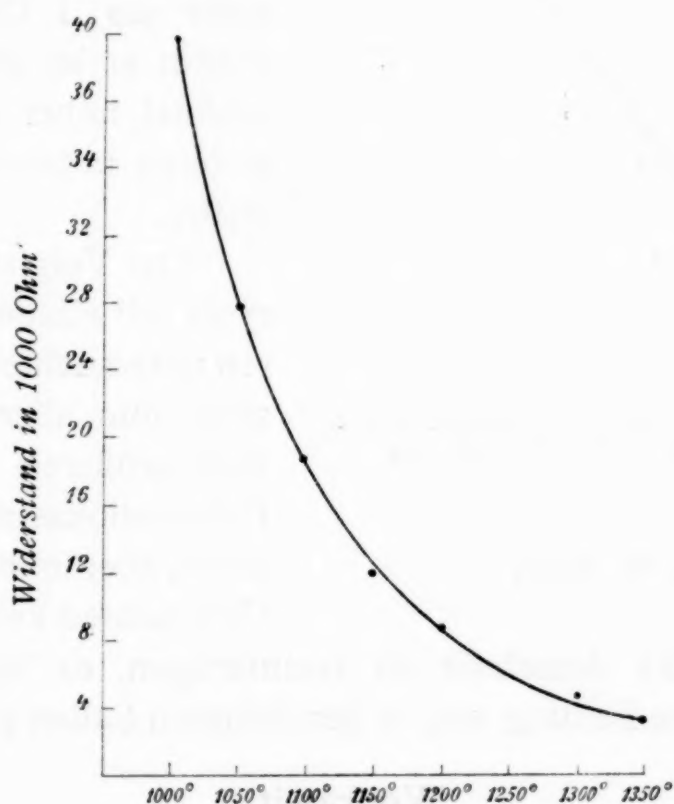


Fig. 16. Baryt.

ausschlag nur  $18 \text{ mm}$ ,  $i = 0.182 \text{ m A}$ ; demnach verhält sich der Baryt nicht anders als die früher erwähnten Krystalle.

Erst bei  $1300^{\circ}$ , wo der Widerstand schon sehr gering war und durch 5 Minuten ein Ladestrom von  $0.5 \text{ m A}$  durchgegangen war, ergab sich ein großer Ausschlag am Spiegelgalvanometer, nämlich  $56 \text{ mm}$ , entsprechend  $i = 0.59 \text{ m A}$ . Doch ist hier ein bedeutender Anteil des Thermostromes inbegriffen, so daß dem Polarisationsstrom nur zirka  $0.266 \text{ m A}$  entsprechen, beziehungsweise eine Spannung von  $1.1 \text{ Volt}$ .

Bei  $1350^{\circ}$  wird ein Ausschlag von  $96 \text{ mm}$  erreicht; hier ist aber ein bedeutender Thermostrom ( $65 \text{ mm}$ ) abzuziehen,

so daß für den Polarisationsstrom  $i = 0.33 \text{ m A}$  oder  $0.99 \text{ Volt}$  verbleiben; möglicherweise ist aber der Anteil des Thermo-

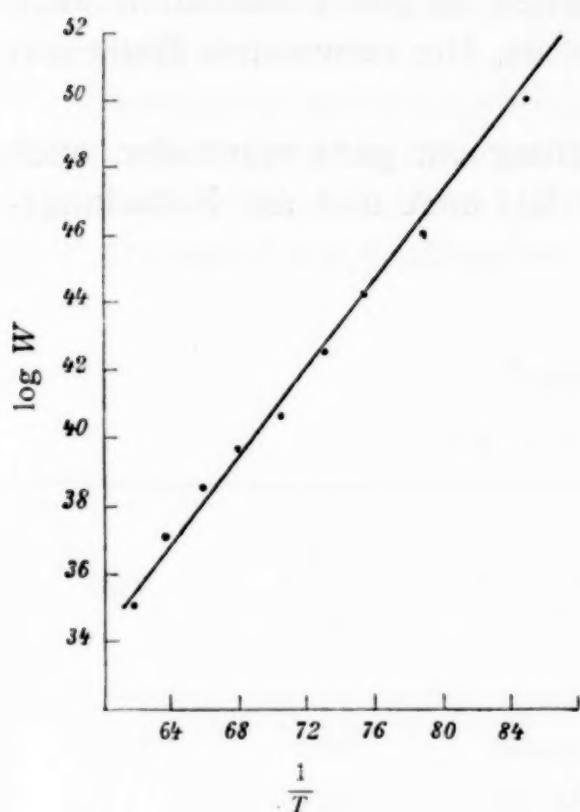


Fig. 17. Baryt.

stromes doch geringer. Der ursprüngliche Ausschlag von  $96 \text{ mm}$  ergibt  $i = 0.922 \text{ m A}$ , entsprechend zirka  $3 \text{ Volt}$ . In Wirklichkeit wäre demnach der Polarisationsstrom einer Spannung von mehr als  $1 \text{ Volt}$  entsprechend; er ist also drei- bis fünfmal höher als bei den anderen untersuchten Krystallen.

Der Vergleich des Barytes mit einigen der anderen untersuchten Krystallen zeigt nun allerdings einen weit größeren Betrag des Polarisationsstromes als bei jenen, aber immerhin ist der Unterschied kein so bedeutender, um die Annahme zu rechtfertigen, es läge nur hier elektrolytische Leitung vor, in den früheren Fällen jedoch keine.

### Wolframit.

Der zur Untersuchung verwendete Wolframit stammt von Schlaggenwald; ob er vollkommen rein ist, läßt sich wegen seiner Undurchsichtigkeit nicht bestimmen. Als unzweifelhaftes Salz wäre bei Wolframit Elektrolyse und daher auch im festen Zustand elektrolytische Leitung zu erwarten; doch scheint dies nicht der Fall zu sein oder wenigstens wiegt die metallische Leitung weitaus vor. Ein Minimum in der Temperaturkurve konnte nicht gefunden werden, was jedoch nicht ausschließt, daß ein solches bei niederen Temperaturen vorhanden sein kann, wenn es auch kein stark ausgesprochenes ist.

Bei Wolframit ist schon bei ziemlich niedriger Temperatur, bei  $200^\circ$ , der Widerstand verhältnismäßig unbedeutend und bei

Wolframit.

(Fig. 18.)

Temperatur von 0° C gemessen	Widerstand in Ohm	$\frac{1}{T}$ in absolutem Maße	log W
56°	11.050	0.00312	4.0434
100	2.500	0.00270	3.3979
150	690	0.00238	2.8389
200	360	0.00213	2.5563
300	110	0.00175	2.0414
350 <sup>1</sup>	67	0.00161	1.8261
400	43.8	0.00149	1.6415
500 <sup>2</sup>	20.7	0.00130	1.3160
600	11.7	0.00115	1.0682
700	6.8	0.00103	0.8325
780	4.9	0.00095	0.6902
900	2.4	0.00085	0.3802
1000	2.19	0.00079	0.3404
1050	0.97	0.00075	—0.0132
1100	0.83	0.00073	—0.0809

<sup>1</sup> Bei 350° wurde der erste Polarisationsversuch ausgeführt.  
<sup>2</sup> Zweiter Polarisationsversuch.

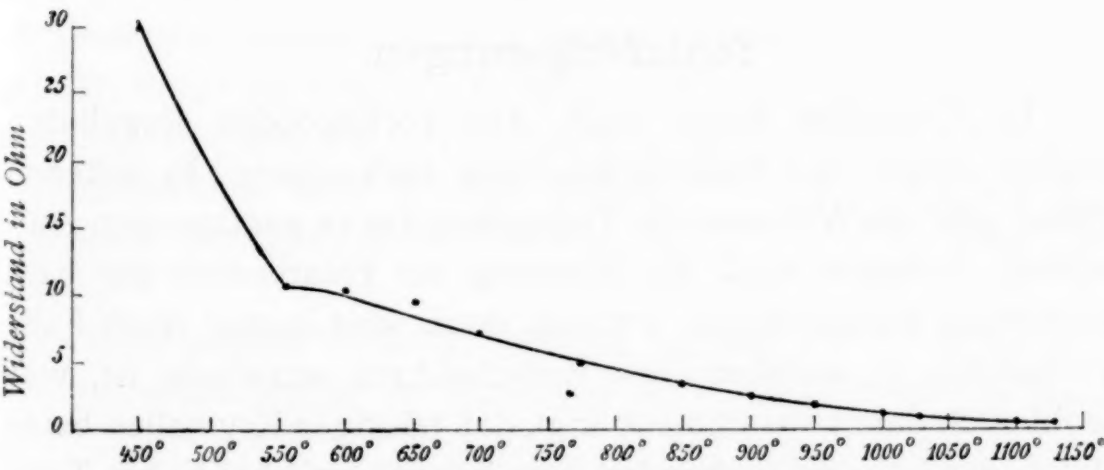


Fig. 18. Wolframit.

1000° beträgt er nur noch zirka 1 Ohm, um dann noch weiter zu fallen. Bei der Abkühlung sind die Beträge nunmehr geringere. Die zweite Erhitzung ergibt ebenfalls etwas geringere Beträge als die erste, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt.

Was die Polarisierung anbelangt, so scheint solche hier nicht ausgeschlossen, wenn auch die Polarisierungsspannung jedenfalls eine sehr geringe ist; jedenfalls sind hier Thermoströme vorwiegend.

Bei 500° zeigt sich ein sehr großer Ladestrom, nämlich 200 *m A*, der Ausschlag ist aber nur 13 *mm*, der sofort zurückgeht.

Bei 1050° ist der Ladestrom durch einen Akkumulator verursacht: 1900 *m A*; der Ausschlag am Galvanometer ist ziemlich groß, 28·5 *mm*, geht aber sofort zurück,  $i = 0\cdot606$  *m A*; entweder liegen Peltier'sche Ströme vor oder wir haben es mit einem sehr großen Reststrom zu tun.

Daß Wolframit metallische Leitung hat, steht auch im Zusammenhang mit seinen optischen Eigenschaften, Undurchsichtigkeit und Metallglanz, die denen der Metalle gleichkommen. Hier wären Messungen des Schwächungskoeffizienten (vgl. p. 504) angezeigt, um die Maxwell'sche Beziehung zu prüfen.

Es ist zwar auch hier nicht ausgeschlossen, daß bei hohen Temperaturen neben der Elektronenleitung auch Ionenleitung vorhanden ist; aber erstere ist jedenfalls bei niedrigeren Temperaturen allein vorhanden und wir haben hier das Beispiel eines Salzes mit metallischer Leitung.

### Schlußfolgerungen.

In Krystallen kann nach den vorliegenden Resultaten sowohl Ionen- wie Elektronenleitung vorkommen. In seltenen Fällen gibt die Widerstands-Temperaturkurve genügenden Aufschluß, meistens muß die Messung der Polarisierung zur Entscheidung herangezogen werden, doch sind immer noch Fälle vorhanden, in welchen diese Entscheidung schwierig ist, was wohl auch damit zusammenhängt, daß häufig in Krystallen beide Arten der Leitung vorhanden sein können und bei hoher Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes Ionenleitung auftritt.



Eine Verfolgung der Temperaturkurve bis in den schmelzflüssigen Zustand würde eher geeignet sein, die Frage mehr zu klären. Überblicken wir die Resultate, so können wir auf Grund der Temperatur-Widerstandskurve und der nachgewiesenen Polarisation dreierlei Kategorien von Körpern unterscheiden. Erstens Krystalle, die keine Polarisation zeigen, bei denen die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt; zu diesen gehören Rutil, Zinnstein, Chrysoberyll, vielleicht Wolframit. Zweitens solche, welche bei sehr hoher Temperatur geringe Polarisation zeigen, wie Adular, Albit und drittens Krystalle, die bei höherer Temperatur eine sehr merkliche Polarisationsspannung aufweisen, wie Baryt, Saphir, Topas. Der Quarz, auf den ich zurückkomme, nimmt eine Ausnahmestellung ein. Bei allen nimmt der Widerstand mit der Temperatur ab.

Bei der zuletzt genannten Art von Krystallen sind die gemessenen Beträge der Polarisation sehr verschieden, oft nur geringere, oft merkliche. Wir können aber aus diesen Messungen nur dann einen Schluß ziehen, wenn wir die Widerstände und die Polarisationsspannungen bis in den flüssigen Zustand verfolgen. Wir haben in dieser Hinsicht auch Material aus den älteren Arbeiten von Poincaré, Foussereau und namentlich von R. Lorenz, dann aus meinen Untersuchungen an Silikatschmelzen.

Dort, wo die Polarisation im flüssigen Zustande geringfügige Beträge ergibt, können im festen auch nur ganz kleine Zahlen sich ergeben, bei verhältnismäßig geringem Widerstand, was wohl mit der Ionenbeweglichkeit und auch dem »Reststrom« zusammenhängt, welche Verhältnisse nicht ganz geklärt sind. Im Gegensatz dazu ergeben die Messungen von Lorenz bei den Chloriden, Jodiden der Schwermetalle ganz außerordentlich hohe Beträge entsprechend der größeren Dissoziation und der großen Ionenbeweglichkeit im flüssigen Zustande.

Ganz anders verhalten sich die Silikate. Die Polarisationsspannung beträgt in der Schmelze nur zehntel Volt.<sup>1</sup> Es steht

<sup>1</sup> Ich berichtige hiermit einen störenden Druckfehler in meiner Arbeit »Dissoziation der Silikatschmelzen«. Sitzungsber. der Wiener Akad., 117, 317; es soll dort für die Polarisation des geschmolzenen Labradorit der Wert mit

dies im Einklange mit dem ziemlich großen Widerstande im flüssigen Zustande, der wohl weniger eine Folge geringfügigen Dissoziationsgrades ist, als mit der großen Viskosität und der daraus resultierenden sehr geringen Ionenbeweglichkeit zusammenhängt.

Bei den Silikaten, von welchen früher Albit, Labradorit, Diopsid im flüssigen Zustande, Diopsid, Adular auch im festen untersucht wurden, ist infolge der großen Viskosität auch im flüssigen Zustande die Leitfähigkeit eine geringe und erst weit über dem Schmelzpunkte ist mit abnehmender Viskosität die Leitfähigkeit bedeutender, daher auch die Polarisierung in der Schmelze gering und natürlich ergeben sich im festen Zustande noch geringere Beträge. Daraus läßt sich aber nicht schließen, daß es sich bei diesen Krystallen um metallische Leitung handeln muß, weil die Beträge geringer sind als bei anderen stark elektrolytisch leitenden Salzen. Daß auch in Silikatschmelzen Dissoziation vorhanden ist, läßt sich nicht bezweifeln, um so mehr als in einem Falle bei Albit bei der Ladung mit dem Straßenstrom sogar Elektrolyse auftrat, so daß die Elektroden stark angegriffen wurden; besonders die Kathode hatte sehr gelitten.

In anderen Fällen wies in solchen Schmelzen der Polarisationsstrom nur eine Spannung von 0·33 Volt auf, bei einem Widerstand von 164  $\Omega$ , ist also geringer als bei manchen festen Krystallen, z. B. Baryt, Saphir.

Bei Silikaten liegt also ein Fall vor, der mit den anderen nicht ganz vergleichbar ist, vielleicht ist hier der Reststrom sehr groß, jedenfalls zeigen manche Silikate sowohl im flüssigen, als auch im festen Zustande geringe Polarisierung. Die Ionenbeweglichkeit ist in diesen viskosen Schmelzen gering, wie ja alle Verhältnisse der Silikatschmelzen durch ihre Viskosität beeinflußt werden und diese in vielen Eigenschaften von anderen Salzen abweichen.

Der Widerstand im flüssigen Zustande ist immer noch ein größerer, z. B. bei Labradorit, wo er bei 1310°, also etwas

---

0·23 Volt (nicht Millivolt) eingesetzt werden, wie ja aus der Rechnung ersichtlich ist.

über dem Schmelzpunkte noch 236 Ohm betrug; bei Albit ist er allerdings bei  $1200^{\circ}$ , also über dem Schmelzpunkte geringer, nämlich  $22.71$  Ohm. Es ist zu beachten, daß die Leitfähigkeit des Albits trotz größerer Viskosität bedeutend größer ist, ungefähr zehnmal so groß wie die des Labradorits, wie ja bei Albit Elektrolyse im schmelzflüssigen Zustande leicht durchführbar ist. Dabei verhält sich die Leitfähigkeit des Albits zwischen  $1000^{\circ}$ , wo er noch fest ist, und  $1250^{\circ}$ , wo er flüssig ist, wie  $1:2$  und die Kurve dieses Silikats zeigt bei Übergang vom festen in den flüssigen Zustand, wenn man die graphische Darstellung nach Kohlrausch-Arrhenius wählt, eine gerade Linie. Albit dürfte sehr stark dissoziiert sein trotz großer Viskosität der Schmelze.

Bei Albit tritt Polarisierung im festen wie im flüssigen Zustande auf. Bei Labradorit besteht die Kurve aus zwei Teilen, die Widerstände sind auch im flüssigen Zustande sehr groß,<sup>1</sup> daher kann die Polarisierung auch im festen Zustande nur klein sein.

Es wäre wünschenswert gewesen, die Kurve des Zinnsteines, Wolframits, Chrysoberylls bis zu dem Schmelzpunkte zu verfolgen, woran ich jedoch durch die hohen Schmelzpunkte verhindert war.

Wenn diese Körper im flüssigen Zustande elektrolytisch leiten würden, so könnte man eher zu einem Schlusse kommen, bezüglich einer wahrscheinlichen elektrolytischen Leitung auch unterhalb des Schmelzpunktes.

Bei Magnetit würde die Möglichkeit vorliegen, daß er im flüssigen Zustande metallisch leitet, weil solche Fälle bekannt sind. Die Untersuchung wird daher in dieser Richtung zu ergänzen sein. Man müßte jedoch in einer Stickstoffatmosphäre die Versuche vornehmen, um eine Veränderung des Magnetisens zu verhindern. Nach Hasslinger würde nämlich Magnetit bei hohen Temperaturen elektrolytisch leiten.

Daß Elektronenleitung auch im flüssigen Zustande möglich ist, sehen wir an Metallen; auch metallische Leiter, wie manche Sulfide, also Salze der Schwefelwasserstoffsäure, dann Sulfo-

---

<sup>1</sup> Dissoziation der Silikatschmelzen, I, p. 26.



basen, Sulfosäuren können vielleicht im flüssigen Zustande Elektronenleitung zeigen; der Antimonit, das Antimontrisulfid, der als das Anhydrid der sulfantimonigen  $\text{H}_2\text{SbS}_2$  betrachtet werden kann, zeigt im flüssigen Zustande nach Schilling Elektronenleitung.<sup>1</sup> Es ist immerhin wahrscheinlich, daß solche metallische Leiter auch im flüssigen Zustande Elektronenleitung zeigen und umgekehrt.

Der am schwierigsten zu entscheidende Fall ist jedenfalls der unter I genannte, da hier vielleicht der Einwurf, daß es sich um Peltierwärme handeln kann, möglich ist; der Beweis, daß wirklich Polarisierung auftritt, ist nicht in dem Maße zu erbringen, wie bei den zuletzt erwähnten. Immerhin darf der Betrag, welchen die Messung des Polarisationsstromes ergibt, nicht ganz als maßgebend angesehen werden, da wir, wenn wir diese Beträge bei den verschiedenen festen Körpern vergleichen, einen allmählichen Übergang zwischen hohen Beträgen zu sehr kleinen finden und wahrscheinlich noch häufig finden werden, wenn die vorläufig nicht große Zahl der untersuchten Stoffe sich vergrößert haben wird.

Schwierigkeiten bei der Entscheidung der Frage macht insbesondere der Quarz. Bei Platten senkrecht zur Achse wirken, wie schon früher erwähnt, die parallel zu dieser verlaufenden feinen Kanäle<sup>2</sup>, seien sie nun, wie das aus den Arbeiten von Warburg und Tegetmeyer hervorgeht, mit Natriumsilikat oder in anderen Fällen auch mit einer anderen kolloiden Lösung angefüllt, jedenfalls ist die unter  $1000^\circ$  auftretende starke elektrolytische Leitfähigkeit eine sekundäre und erst bei höherer Temperatur tritt die eigentliche Leitfähigkeit des Quarzes auf.

Wir sehen große Verschiedenheit bei den untersuchten Quarzen, aber mit Ausnahme der Quarzplatten parallel zur Achse (p. 524), zeigte sich eine auffallend große Leitfähigkeit, die als sekundäre zu deuten ist. In einem Falle erfolgte durch

---

<sup>1</sup> Königsberger, Z. f. Elektroch., 15, 100.

<sup>2</sup> Über die merkwürdige Verteilung eines beigemengten Farbstoffes im Rauchquarz gibt die Figur 5 in meinem Werke »Das Radium und die Farben« Aufschluß (p. 121).



die Ladung mit dem Straßenstrom Elektrolyse und Bildung eines Metalles, wohl Natrium, da gerade etwas unter dem Siedepunkt dieses Metalles  $780^{\circ}$  plötzlich eine Erhöhung des Widerstandes eintrat und dann nach dem Verschwinden dieses Metalles die normale geringe Leitfähigkeit des Quarzes sich zeigte, die dann erst bei weiterer Erhitzung zunahm.

Was nun die Größenordnung der Polarisationsspannung anbelangt, so sind die quantitativen Unterschiede, z. B. zwischen Baryt und Adular, große; ob daraus der Schluß gestattet ist, daß bei letzterem keine elektrolytische Leitfähigkeit vorliegt, ist doch zu bezweifeln, in anderen Fällen ist der Unterschied weit geringer, z. B. zwischen Baryt und Saphir. Bei Baryt als schwefelsaurem Salz ist im vorneherein eine andere Größenordnung zu erwarten als bei Silikaten; die wässrige Lösung von Schwefelsäure ist ja sehr stark leitend, die von Kieselsäure nur äußerst wenig, es dürften daher Sulfate und Silikate sich auch darin stark unterscheiden. Es ist aber nicht nötig, daraus den Schluß zu ziehen, daß es sich um zwei verschiedene Arten der Leitfähigkeit handelt.

Wir können die Krystalle in folgende Gruppen einteilen:

A. solche, bei denen bei gewöhnlicher Temperatur und wohl bei allen Temperaturen Elektronenleitung ohne gleichzeitige Ionenleitung auftritt. In diese Gruppe gehören: Bleiglanz, Eisenglanz, Antimonglanz, Titaneisen, Magnetit und Pyrit.

Aber auch hier ist Eisenglanz, der bei gewöhnlicher Temperatur guter metallischer Leiter ist, doch nicht ganz mit Pyrit zusammen zu werfen, da derselbe nach den Untersuchungen von J. Königsberger bei niedrigeren Temperaturen größeren Widerstand hat als bei  $20^{\circ}$ .

Wichtig ist die Kurve für Titaneisen (Ilmenit), welche Königsberger bis  $700^{\circ}$  verfolgt hat; diese Kurve ist der Form nach der des Magnetits ähnlich, die der Genannte ebenfalls von  $100^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  studierte. Bei Ilmenit wäre ein Verfolgen über  $800^{\circ}$  notwendig, um ein etwaiges Ansteigen der Kurve ausfindig zu machen. Die beiden Verbindungen zeigen über  $200^{\circ}$  respektive  $600^{\circ}$  nur noch sehr geringen Widerstand. Polarisation konnte bei beiden, obgleich bei Ilmenit ein salzartiger

Charakter der Verbindung wahrscheinlich ist, nicht konstatiert werden. Königsberger glaubt, daß für alle Verbindungen mit Elektronenleitung der Minimalwert des Widerstandes etwa zwischen  $0.0003$  und  $0.025 \Omega$  pro Quadratcentimeter liegt.

B. Es gibt dann Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur Isolatoren sind, dann bei wenig bedeutender Temperaturerhöhung metallisch leiten; zu ihnen gehören Zinkblende, dann Molybdänglanz, Pyrit, Fahlerz und Antimonglanz.

C. Dann haben wir Körper wie Zinnstein und Chrysoberyll, bei denen Polarisation nicht sicher konstatiert wurde, die jedenfalls teilweise metallische Leitung zeigen, aber vielleicht doch bei höherer Temperatur elektrolytisch leiten, ein gleichzeitiges Vorkommen beider Arten der Leitung ist dann denkbar.

Wie aus den Versuchen bei Zinnstein (Cassiterit) hervorgeht, zeigt derselbe metallische Leitung, welche bei geringer Temperaturerhöhung auftritt; bei Zimmertemperatur ist der Zinnstein ein Isolator, bei  $900^\circ$  überaus stark leitend. Es wäre wünschenswert, die Temperaturkurve bis zu niederen Temperaturen zu verfolgen, obgleich nach dem ganzen Verlauf eine Vergrößerung des Widerstandes bei solchen Stoffen zu erwarten steht.

Polarisation wird bei Zinnstein nicht beobachtet. Jedenfalls müßte aber untersucht werden, wie sich die Schmelze verhält und der feste Körper etwas unterhalb des Schmelzpunktes, denn es ist möglich, daß dann beide Arten der Leitung eintreten könnten.

Bei Rutil scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie bei Zinnstein; ferner gehört hieher der Chrysoberyll, bei dem elektrolytische Leitung trotz geringer Polarisation möglich wäre.

Von Quarz,  $\text{SiO}_2$ , verhalten sich Bergkrystall und Rauchquarz nicht ganz gleich.

Die beiden Rauchquarze, die untersucht wurden, stammen zwar nicht von demselben Stücke, aber von demselben Fundorte. Alle untersuchten Rauchquarze, wie auch Bergkrystallplatten waren senkrecht zur optischen Achse geschnitten worden. Nun wissen wir aus den Untersuchungen von Warburg und Tegetmeyer, daß diese Platten eine weit größere

Leitfähigkeit zeigen, als solche, welche parallel der optischen Achse geschnitten sind.

Die mitunter bei verhältnismäßig niederen Temperaturen auftretende Leitfähigkeit des Quarzes ist also wohl durch Beimengungen hervorgebracht und die Ladung der Zelle ergibt hier starke Veränderungen. Erst bei hoher Temperatur tritt die weit geringere eigene Leitfähigkeit des Quarzes ein, die erst bei sehr hoher Temperatur eine größere wird; damit verbunden ist dann eine wenn auch geringe Polarisierung. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß Quarz bei solchen hohen Temperaturen elektrolytisch leitet.

Was die optischen Eigenschaften des Quarzes anbelangt, so zeigt er nach Drude wie viele Salze selektive Absorption im Ultrarot. Königsberger führt an, daß Substanzen mit Elektronenleitung keine Eigenschwingung im Ultrarot haben, was aber dann für Quarz nicht zutrifft. Was die zugunsten der Elektronenleitung angeführte kontinuierliche Emission der Oxyde wie Zirkonoxyd, Ceroyd anbelangt, so schloß Nernst nicht auf metallische Leitung, vergl. p. 502.

Kontinuierliche Emission zeigt in demselben Maße wie Quarz auch Porzellan und Quarzglas, für welche wohl zumeist Ionenleitung angenommen wird.

D. Endlich gibt es Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur Isolatoren sind, die aber bei hohen Temperaturen gute elektrolytische Leiter sind und dabei merkliche Polarisierung zeigen, die allerdings quantitativ verschiedene Werte haben kann.

Große Beträge der Polarisierung zeigen die von Lorenz untersuchten Chloride, Jodide, die auch im festen Zustande weit unter dem Schmelzpunkte stark leiten. Weiter ist das Bariumsulfat gewiß ein elektrolytischer Leiter bei hohen Temperaturen.

Ferner gehört nach Haber und Tolloczko hierher das Chlorbarium.

Nach Untersuchungen von Haber und Tolloczko<sup>1</sup> zeigt Chlorbarium weit unter seinem Schmelzpunkte Elektrolyse

---

<sup>1</sup> Z. f. physische Chemie, 41, 407 (1904).



bei 400° und es weist bei 600° Polarisationsspannung von 1·9 Volt auf. Auch für Chlorsilber, Chlornatrium, Glas und Porzellan ist die elektrolytische Leitung durch F. Haber nachgewiesen; es sind erstere allerdings in Wasser lösliche Körper. Königsberger fand bei Bariumsulfat bei 800° einen Widerstand von 20.000  $\Omega$  und eine Polarisation gegen Gold-elektroden von 1·09 Volt. Wir haben hier trotz der Schwerlöslichkeit im Wasser Elektrolyse; es ist also die Löslichkeit nicht immer maßgebend.

Die Silikate, Saphir, vielleicht auch Quarz haben bei höheren Temperaturen elektrolytische Leitfähigkeit und schon im festen Zustande zeigen sie Polarisation, die allerdings oft sehr schwach ist, was bei Körpern zutrifft, die auch im schmelzflüssigen Zustande schwachen Gegenstrom zeigen; manchmal wie bei Albit, Topas, Saphir ist aber die Polarisation sehr merklich.

Für den festen Zustand ist die metallische Leitung also nicht charakteristisch, viele Salze wie Oxyde zeigen Ionenleitung, welche man vom flüssigen Zustand in den festen allmählich verfolgen kann. Der manchmal eintretende Sprung oder Knick in der Temperaturkurve ist im Zusammenhange mit dem Übergange aus dem amorphflüssigen Zustand in den regelmäßig angeordneten Krystallzustand; wenn ein Körper glasig erstarrt, tritt kein Knick ein. Wahrscheinlich hängt die Änderung hauptsächlich mit der geringeren Ionenbeweglichkeit zusammen, wobei natürlich auch die Möglichkeit einer Änderung des Dissoziationsgrades beim Übergang vom flüssigen in den krystallisierten Zustand in Erwägung zu ziehen ist.

Es liegt aber kein Grund vor anzunehmen, daß im festen Zustande Ionenleitung und Dissoziation ausgeschlossen wären; es hängt das hauptsächlich von dem Verhalten im schmelzflüssigen Zustande ab; stark dissoziierte Schmelzflüsse zeigen auch nach dem Festwerden noch Dissoziation.

Es wird sich die Notwendigkeit ergeben, gerade in denjenigen Fällen, die noch unentschieden sind, wie Zinnstein und Quarz, die Schmelzflüsse zu untersuchen.

Wir können uns im Einklange mit den optischen Eigenschaften und daher mit der elektromagnetischen Lichttheorie zweierlei krystallisierte Körper denken: solche, welche sich wie



die Metalle verhalten, sowohl optisch wie in bezug auf die Leitfähigkeit und durchsichtige, nicht metallische Stoffe, die bei gewöhnlichen Temperaturen nicht leiten (auch schlechte Wärmeleiter sind), aber bei hohen Temperaturen elektrolytisch leiten, endlich dürfte es Krystalle geben, die zweierlei Arten von Leitung gleichzeitig aufweisen können. Die meisten Sauerstoffsalze sind Elektrolyte, doch kann es wohl solche geben, wie Wolframit, die metallisch leiten, wie es andererseits auch Oxyde, wie Saphir gibt, die elektrolytisch leiten.

**Leitfähigkeit und Polymorphie.** Die Löslichkeit polymorpher Arten ist verschieden, daher auch ihr Dissoziationsgrad. Polymorphe Arten bilden sich wie z. B. Kalkspat und Aragonit aus verschiedenen konzentrierten Lösungen mit verschiedenem Ionengehalt. Die Polymorphie hängt also wahrscheinlich mit der Leitfähigkeit zusammen. Die bei höherer Temperatur stabile Form hat die größere Leitfähigkeit.<sup>1</sup> Bei erhöhter Temperatur und Ionenbeweglichkeit kann das Raumgitter, in dem auch die Kationen anfangs festgelegt waren, sich verändern und diese eine andere Lage einnehmen, welche dann größere Wanderungen erlaubt. Welches die Ursache der Veränderung bei einer bestimmten Temperatur ist, bleibt wie bisher unklar. Man könnte an einen Valenzwechsel denken, an ein Komplexwerden der Ionen oder an das Umgekehrte, an Dissoziation und Depolymerisation der Moleküle.

Möglicherweise sind es dieselben Vorgänge, welche größere Ionen- oder Elektronenbeweglichkeit verursachen und auch die Krystallform ändern, jedenfalls wird ein Teil der Ionen, welche vorher festgelegt waren, in diesen Salzen zum Teil frei.

Damit wird auch eine Volumsveränderung eintreten und zwar meistens Vermehrung. Die Raumgitteränderung geht Hand in Hand mit dem Beweglichwerden vorher fester Ionen.

**Fester Zustand und Leitfähigkeit.** Bei festen Elektrolyten wandern die Kationen.

Bei Isolatoren wird man sich zunächst Kationen wie Anionen festgelegt denken, und zwar im Raumgitter. Es ist

---

<sup>1</sup> Vgl. die Arbeit von Beyeringk und die von Königsberger, Jahrbuch der Radioaktivität, 4, 177.

dies wahrscheinlicher als die Hypothese von Groth und Barlow, wonach die Atome selbst im Raumgitter verteilt sind. Nur bei Metallen könnte man sich das Raumgitter mit positiven Atomresten besetzt denken, während das negative Elektron frei sich bewegen und Leitfähigkeit erzeugen kann.

Jene Hypothese, wonach die verschiedenen Atome einer Verbindung das Raumgitter besetzt haben, ist schon deswegen unwahrscheinlich, weil im flüssigen Zustande eine Verbindung nur in Ionen und in undissoziierte Moleküle zerfällt, nicht aber in die Atome, daher man annehmen müßte, daß beim Übergang in den festen Zustand ein Zerfall in die Atome eintreten müßte, was sehr unwahrscheinlich ist.<sup>1</sup>

Für die Theorie des festen Zustandes wird sich immerhin ergeben, daß die Ionen, d. h. wenigstens die Anionen im Krystallgitter festgelegt sind, beziehungsweise nur kleine Schwingungen um die Schwerpunkte des Raumgitters ausführen, daher keine Leitung stattfindet. Die meisten Krystalle sind daher bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter. Leiter sind die Metalle und die Krystalle mit metallischen Eigenschaften; bei diesen wird die Leitfähigkeit durch negative Elektronen hervorgebracht sein, der positive Atomrest liegt im Raumgitter, aber die Möglichkeit, daß auch bei ihnen Ionen vorkommen, wäre nicht ausgeschlossen. Bei hoher Temperatur kann bei größeren Schwingungsamplituden eine geringe Ionenbeweglichkeit auftreten, die in der Nähe des Schmelzpunktes stark zunimmt, der Körper wird allmählich plastisch, das Kation wandert. Auch bei sonst metallisch leitenden kann bei Temperaturerhöhung eine allerdings im Verhältnis zur Elektronenleitung geringe Ionenleitung dann eintreten; der Dissoziationsgrad dieser Körper ist aber auch im flüssigen Zustande weit geringer.

---

<sup>1</sup> Dissoziation der Silikatschmelzen, p. 35.

## Inhaltsverzeichnis.

---

	Seite
Einleitung . . . . .	493
Metallisch leitende und elektrolytisch leitende Krystalle . . . . .	494
Merkmale der elektrolytischen Leitfähigkeit . . . . .	498
Zusammenhang der Leitfähigkeit mit den optischen Eigenschaften . . . . .	502
Untersuchungsmethode . . . . .	506
Genauigkeit der Messungen . . . . .	509
Messung der Polarisaton . . . . .	510
Störung durch Reststrom . . . . .	511
Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse . . . . .	512
Die Versuchsergebnisse . . . . .	513
Zinnstein . . . . .	514
Quarz . . . . .	517
Saphir . . . . .	528
Magneteseisen . . . . .	532
Chrysoberyll . . . . .	534
Granat . . . . .	535
Topas . . . . .	537
Baryt . . . . .	540
Wolframit . . . . .	542
Schlußfolgerungen . . . . .	544

---

# Introduction

The purpose of this study is to investigate the effects of the proposed system on the performance of the system. The study is divided into two main parts: a theoretical analysis and an experimental evaluation.

The theoretical analysis is based on the assumption that the proposed system is a linear system. This assumption is valid for small signals and for systems that are not saturated. The experimental evaluation is based on the assumption that the proposed system is a linear system. This assumption is valid for small signals and for systems that are not saturated. The experimental results show that the proposed system is a linear system. This is in agreement with the theoretical analysis. The experimental results also show that the proposed system is more efficient than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more robust than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more accurate than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system.

The experimental results also show that the proposed system is more reliable than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more secure than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more scalable than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more flexible than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system.

The experimental results also show that the proposed system is more adaptable than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more compatible than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more interoperable than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more accessible than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system.

The experimental results also show that the proposed system is more user-friendly than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more intuitive than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more transparent than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system. The experimental results also show that the proposed system is more accountable than the existing system. This is due to the fact that the proposed system is a linear system, while the existing system is a non-linear system.



# Über die Konstitution des Berberins sowie über einige Abkömmlinge desselben

von

**Franz Faltis.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

## I. Über die Konstitution des Berberins.

In einem Aufsatze, der vor einiger Zeit erschienen ist,<sup>1</sup> führte ich aus, daß sich die in den nahe verwandten Pflanzenfamilien der Papaveraceen,<sup>2</sup> Fumariaceen,<sup>3</sup> Menispermaceen,<sup>4</sup> Berberideen,<sup>5</sup> Anonaceen,<sup>6</sup> Ranunculaceen<sup>7</sup> und davon ausstrahlend in einigen etwas entfernter stehenden Familien, wie der Leguminosen<sup>8</sup> und der Rutaceen,<sup>9</sup> findenden Alkaloide, soweit ihre Konstitution aufgeklärt ist, ungezwungen auf eine gemeinsame Stammsubstanz zurückführen lassen, entsprechend der phylogenetischen Zusammengehörigkeit der Pflanzengruppe, in der sie sich bilden.

<sup>1</sup> Pharmaz. Post, 1906, Nr. 31 und 32, C., 1906, II, 1011.

<sup>2</sup> *Papaver*, *Argemone*, *Glaucium*, *Chelidonium*, *Sanguinaria*, *Bocconia*, *Escholtzia*, *Stylophorum*.

<sup>3</sup> *Fumaria*, *Corydalis*, *Dicentra*.

<sup>4</sup> *Menispermum*, *Cocculus*, *Jateorrhiza*.

<sup>5</sup> *Berberis*, *Leonice*, *Jeffersonia*.

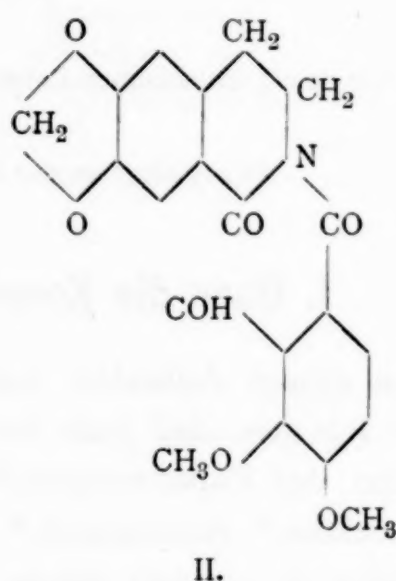
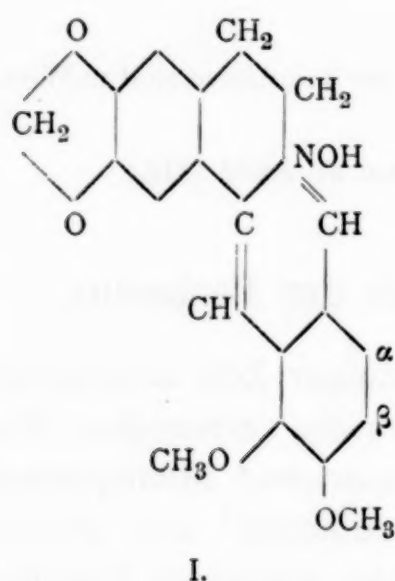
<sup>6</sup> *Coelocline*.

<sup>7</sup> *Hydrastis*, *Coptis*, *Xanthorrhiza*.

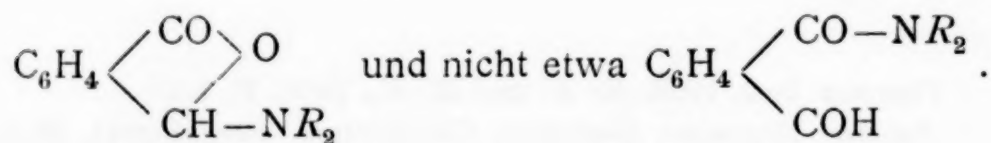
<sup>8</sup> *Geoffroya*.

<sup>9</sup> *Xanthoxylon*, *Toddalia*, *Evodia*, *Galipea*, *Angostura*.

Nur das Berberin konnte mit seiner von Perkin,<sup>1</sup> beziehungsweise von Gadamer<sup>2</sup> aufgestellten Konstitutionsformel (I) nicht in unmittelbare Beziehung zu den übrigen Alkaloiden dieser Gruppe gebracht werden, da in diesen sich die Methoxylgruppen in der Stellung  $\alpha\beta$  befinden. Perkin aber nahm die von ihm gewählte Stellung der beiden  $\text{OCH}_3$ -Gruppen auf Grund der hydrolytischen Spaltung des Berberals, eines Oxydationsproduktes des Berberins, an, das leicht in Noroxyhydrastinin und Pseudopiansäure  $(\text{OCH}_3)_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2[2](\text{COH})\text{CO}_2\text{H}$  zerfällt und dem er daher die Formel II beilegte. Einen Beweis für die Aldehydnatur des Berberals hat er nicht erbracht.



Dieses bildet sich leicht zurück aus äquivalenten Mengen Noroxyhydrastinin und Pseudopiansäure. Nun verbinden sich aber, wie Liebermann<sup>3</sup> u. a. gezeigt haben, *o*-Phthalaldehydsäuren mit Basen zu Verbindungen vom Typus

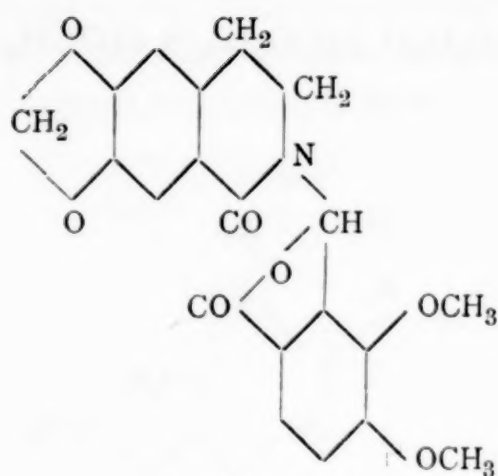


Daher stellte ich damals für das Berberal und zurückschließend für das Berberin folgende Formeln auf:

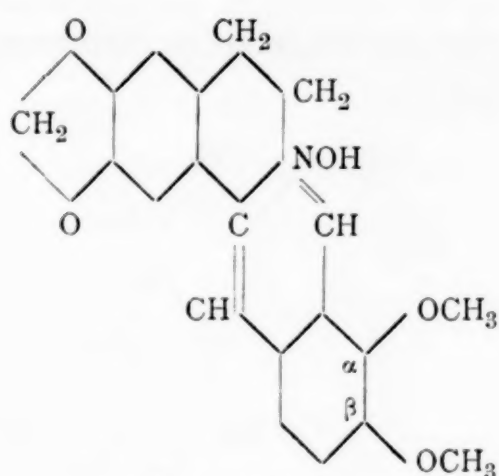
<sup>1</sup> Chem. Soc., 58 (1890), 991 ff.; B. 1891, R. 157.

<sup>2</sup> Chem. Zeit., 26, 291, 385; Arch. f. Pharm., 243 (1905), 12—29.

<sup>3</sup> B., 29, 174 und 2030.



Berberal



Berberin

Damit wäre die vollkommene Übereinstimmung des Berberins mit den übrigen verwandten Alkaloiden gegeben.

Jetzt ist es mir gelungen, den experimentellen Nachweis für diese Auffassung des Berberins zu erbringen. Während der Niederschrift vorliegender Arbeit erschien eine Abhandlung von Perkin,<sup>1</sup> in welcher er theoretisch dieselben Schlüsse zieht bezüglich der Konstitution des Berberins, wie ich sie schon vor einigen Jahren entwickelt habe.

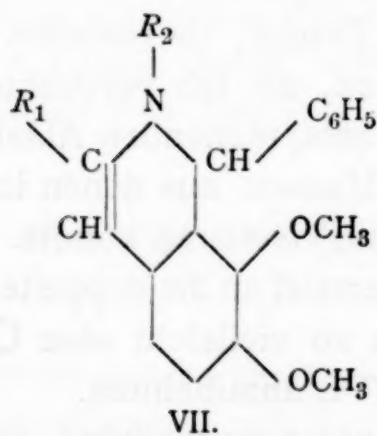
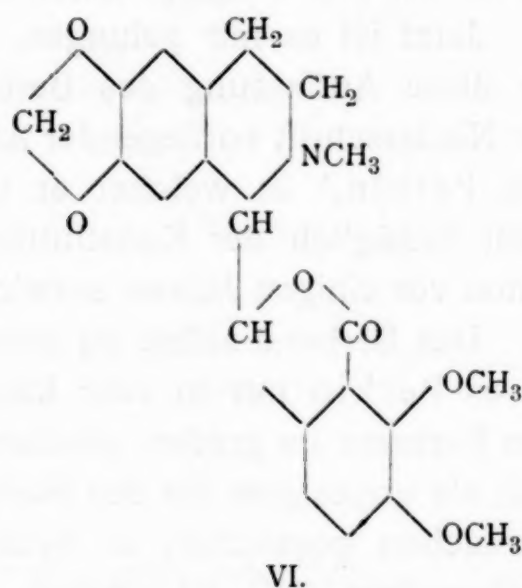
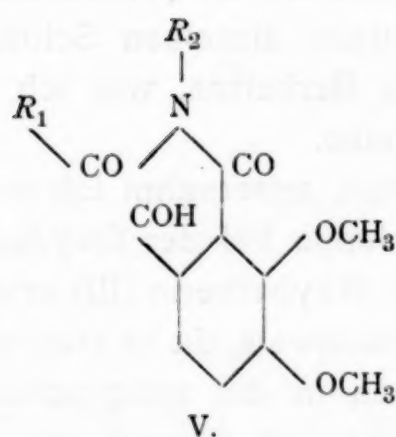
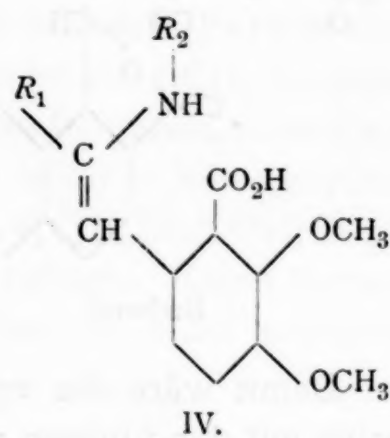
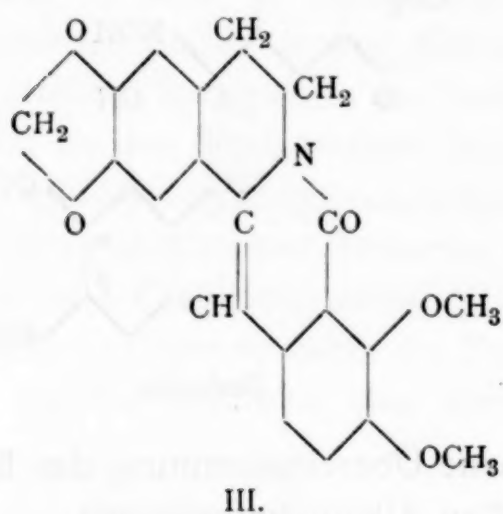
Das Berberal selbst zu untersuchen, unternahm ich nicht, da es Perkin nur in sehr kleiner Menge bei der Oxydation von Berberin im großen erhalten hat. Oxyberberin (III) erwies sich als ungeeignet für den Stellungsnachweis, da es sich allen Versuchen gegenüber, es hydrolytisch in die entsprechende Carbonsäure (IV) zu spalten (sowohl mit Säuren als mit Alkalien, auch unter Druck), als resistent erwies. Eine Ozonisierung nach Harries, die ich versuchte, um zu einem der alten Berberalformel entsprechenden Aldehyd (V) zu gelangen, lieferte bloß harzige Massen, aus denen ich nur kleine Mengen von Noroxyhydrastinin<sup>2</sup> isolieren konnte. Ebenso wenig gelang es mir, Halogenwasserstoff an die doppelte Bindung im Pyridonring anzulagern, um so vielleicht eine Überführung des Berberins in Hydrastin (VI) anzubahnen.

Die höheren Oxydationsprodukte des Berberins sind für die Frage nach der Stellung der beiden Methoxylgruppen nicht

<sup>1</sup> Chem. Soc., 97, 305—323; C., 1910, I, 1361.

<sup>2</sup> Perkin, l. c.

verwertbar, da sie zu Hemipinsäure  $C_6H_2[1,2](CO_2H)_2[3,4](OCH_3)_2$  führen.

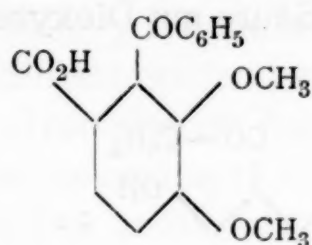


Ich stellte daher Phenyldihydroberberin (VII) nach Freund<sup>1</sup> dar, um daraus durch gemäßigte Oxydation mit  $KMnO_4$  zu

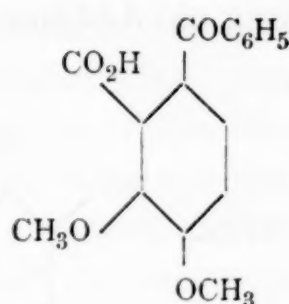
<sup>1</sup> B., 37, 4678.



einer Dimethoxybenzophenoncarbonsäure zu gelangen, der je nach der Konstitution des Berberins eine der beiden folgenden Formeln zukommen muß:



oder



2-Benzoyl-3,4-Dimethoxybenzoesäure

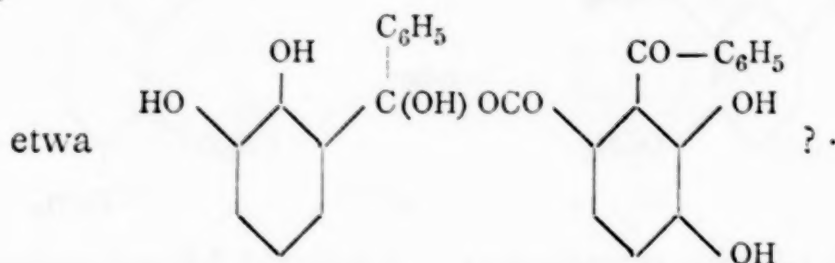
2-Benzoyl-5,6-Dimethoxybenzoesäure  
(müßte sich nach der alten Auffassung  
des Berberins bilden)

Ich erhielt die gesuchte Säure (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 190 bis 191°) in ziemlich guter Ausbeute. Durch sehr gelinde Einwirkung von schmelzendem Kali gelang es mir, sie fast quantitativ in Benzoessäure und Protocatechusäure  $(\text{OH})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  zu spalten, wodurch sie sich als 2-Benzoyl-3,4-Dimethoxybenzoesäure kennzeichnete, entsprechend meiner Auffassung des Berberins. *o*-Brenzkatechincarbonensäure, die sich im anderen Falle hätte bilden müssen, ist selbst gegen längere Einwirkung von schmelzendem Kali beständig, wie es ihre Darstellung aus der *o*-Jodsalicylsäure  $(\text{J})[3](\text{OH})[2]\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  durch Kalischmelze<sup>1</sup> beweist. Die Möglichkeit, daß sich die Protocatechusäure durch Umlagerung gebildet hätte, ist daher nicht in Betracht zu ziehen.

Daß tatsächlich 2-Benzoyl-3,4-Dimethoxybenzoesäure vorlag, dafür spricht noch folgender Umstand: Alle *o*-Oxycarbonsäuren (sowie deren Ester) geben mit  $\text{FeCl}_3$  intensiv blaue oder violette Farbenreaktion, *m*- oder *p*-Oxysäuren dagegen nicht. Das entmethylierte Produkt nun, das aus der Säure bei der Einwirkung von siedender konzentrierter Jodwasserstoffsäure gewonnen wird, gibt mit  $\text{FeCl}_3$  bloß die grüne Farbenreaktion des Brenzkatechinrestes, auf weiteren Zusatz von überschüssiger, sehr verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung einen braunen Niederschlag neben einer (besonders in alkoholischer Lösung)

<sup>1</sup> Miller, A., 220, 126.

rötlich gefärbten Flüssigkeit, ähnlich der Protocatechusäure. Allerdings war nicht Benzoyldioxybenzoesäure entstanden, sondern wie die Verbrennung zeigte, unter teilweiser  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein Additionsprodukt dieser Säure mit Dioxybenzophenon,



Die Benzoyloxymethoxybenzoesäure stellte ich in ähnlicher Weise, wie für die Methylnoropian-<sup>1</sup> und Methylnorhemipinsäure<sup>2</sup> angegeben, dar. Beim Vorliegen von 2-Benzoyl-5,6-Dimethoxybenzoesäure hätte sich in Analogie zu Opian- und Hemipinsäure 2-Benzoyl-5-Methoxy-6-Oxybenzoesäure bilden müssen, die mit  $\text{FeCl}_3$  blaue oder violette Farbenreaktion zeigen müßte. Die teilweise entmethylierte Säure, die ich erhielt, gab aber keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion, ist also wohl 2-Benzoyl-3-Methoxy-4-Oxybenzoesäure. Leider konnte sie infolge Mangels an Substanz nicht genügend gereinigt werden. Doch charakterisierte sie sich genug durch die Löslichkeit in Wasser und die Methoxylzahl.

### Experimentelles.

Phenyldihydroberberin wurde nach Freund<sup>3</sup> aus Berberinsulfat (in Portionen zu 20 g), Brombenzol und Mg-Spänen bereitet. Aus 75 g Sulfat wurden so zirka 50 g Phenyldihydroberberin erhalten, und zwar nicht als Hydrobromid, wie Freund angibt, sondern zum größten Teil als freie Base. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, wurde sie in Form gelber Nadeln, Schmelzpunkt  $196^\circ$ , erhalten, in Xylol, Benzol und  $\text{CHCl}_3$  auch in der Kälte ziemlich leicht löslich, schwerer in Äther.

<sup>1</sup> Prinz, J. pr. (2), 24, 368.

<sup>2</sup> Wegscheider, M., 3, 378.

<sup>3</sup> B., 37, 4678.

Die Oxydation wurde in der Weise vorgenommen, daß 10 g Phenylldihydroberberin, in 1 l Wasser suspendiert, mit 10 g  $\text{KMnO}_4$  2 Tage lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen wurden, worauf dann von  $\text{MnO}_2$  und unveränderter Substanz abfiltriert, das Filtrat mit  $\text{SO}_2$ -Wasser angesäuert und mit  $\text{CHCl}_3$  einige Male ausgeschüttelt wurde. Das abfiltrierte Gemenge wurde von neuem der Oxydation unterworfen und dies so oft wiederholt (bei immer kleinerer Zutat von  $\text{KMnO}_4$ ), bis das Ausschloroformieren nur mehr einen minimalen Erfolg hatte. So wurden bei der ersten Oxydation von 10 g Phenylldihydroberberin 0.8 g durch Ausschütteln gewonnen, nach der 15. Oxydation 0.03 g, zusammen 2.8 g. (Bei längerem Stehen der angesäuerten wässerigen Lösung krystallisierte bei den ergiebigeren Oxydationen die gesuchte Säure fast rein in kleinen Mengen aus.) Daraus wurde durch wiederholtes fraktioniertes Füllen aus einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit Petroläther reine

### 2-Benzoyl-3,4-Dimethoxybenzoesäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$

gewonnen, schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkte 190 bis 191°, in Alkohol sehr leicht, in  $\text{CHCl}_3$  leicht, in Wasser fast unlöslich.

0.2508 g Substanz gaben nach Zeisel 0.4086 g JAg.

0.2295 g Substanz gaben 0.5648 g  $\text{CO}_2$  und 0.0984 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  berechnet 21.69%  $\text{OCH}_3$ , 67.11% C, 4.93% H;  
gefunden 21.52%  $\text{OCH}_3$ , 67.12% C, 4.77% H.

Eine qualitative Stickstoffprobe mit Na hatte ein negatives Ergebnis.

Bei fünfstündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 150° mit konzentrierter Salzsäure wurde weder  $\text{CO}_2$ - noch wesentliche Methylabspaltung beobachtet. Das Reaktionsprodukt, das ungelöst geblieben war, zeigte unverändertes Verhalten und, aus  $\text{CHCl}_3$ +Petroläther umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt 186 bis 190°.

0.2312 g Substanz gaben nach Zeisel 0.3605 g JAg, entsprechend 20.60%  $\text{OCH}_3$ .



### Kalischmelze.

1 g Substanz wurde in 6 g Ätzkali, das mit Wasser besprengt und im Ni-Tiegel geschmolzen wurde, eingetragen. Nach 2 Minuten wurde die Schmelze erkalten gelassen. Nach dem Auskühlen wurde die Masse in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei sich nichts ausschied. Beim Ausschütteln mit  $\text{CHCl}_3$  wurde 0.34 g bei der ersten, 0.02 g bei der zweiten Behandlung erhalten, rein weiß und vom Schmelzpunkte 112 bis 118°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus der 25fachen Menge Wasser erwies es sich durch seinen Schmelzpunkt 118 bis 120°, den Mischschmelzpunkt mit reiner Benzoesäure (ohne Depression), seine Löslichkeit, vollständige Sublimierbarkeit bei 100° sowie den charakteristischen Niederschlag mit  $\text{FeCl}_3$  als Benzoesäure. Bei dem darauffolgenden Ausschütteln mit Äther gingen zuerst 0.40 g, dann 0.06 g in denselben, die sich als Protocatechusäure charakterisierten: tiefgrüne Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ , die mit sehr verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung dunkelviolett, bei größerem Überschusse braunrot wird, Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser 196°, Mischschmelzpunkt mit reiner Protocatechusäure ebenso, weißer Niederschlag mit Bleizucker sowie Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte.

### Einwirkung von siedender konzentrierter Jodwasserstoffsäure.

Nach längerem Erhitzen der Benzoyldimethoxybenzoesäure mit konzentriertem JH im Glycerinbad scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung ein krystallinisches Produkt aus, das aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde: glänzende Krystallfitter vom Schmelzpunkte 223 bis 224°, in Alkohol leicht, in  $\text{CHCl}_3$  schwer löslich, die in verdünnter Kalilauge sich in der Kälte ziemlich träge lösen. Aus 0.9 g Benzoyldimethoxybenzoesäure wurden so 0.6 g erhalten. Die Verbrennung lieferte Werte, die nicht für 2-Benzoyl-3,4-Dioxybenzoesäure, sondern auf ein Additionsprodukt von dieser mit Dioxybenzophenon stimmen:



0.1102 g Substanz gaben 0.2751 g CO <sub>2</sub> und	
0.0382 g H <sub>2</sub> O, entsprechend .....	68.08% C und 3.85% H
0.1356 g Substanz gaben 0.3421 g CO <sub>2</sub> und	
0.0486 g H <sub>2</sub> O, entsprechend .....	68.81% C und 3.98% H
Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> .....	68.65% C und 4.28% H

### Teilweise Entmethylierung durch Einleiten von HCl-Gas.

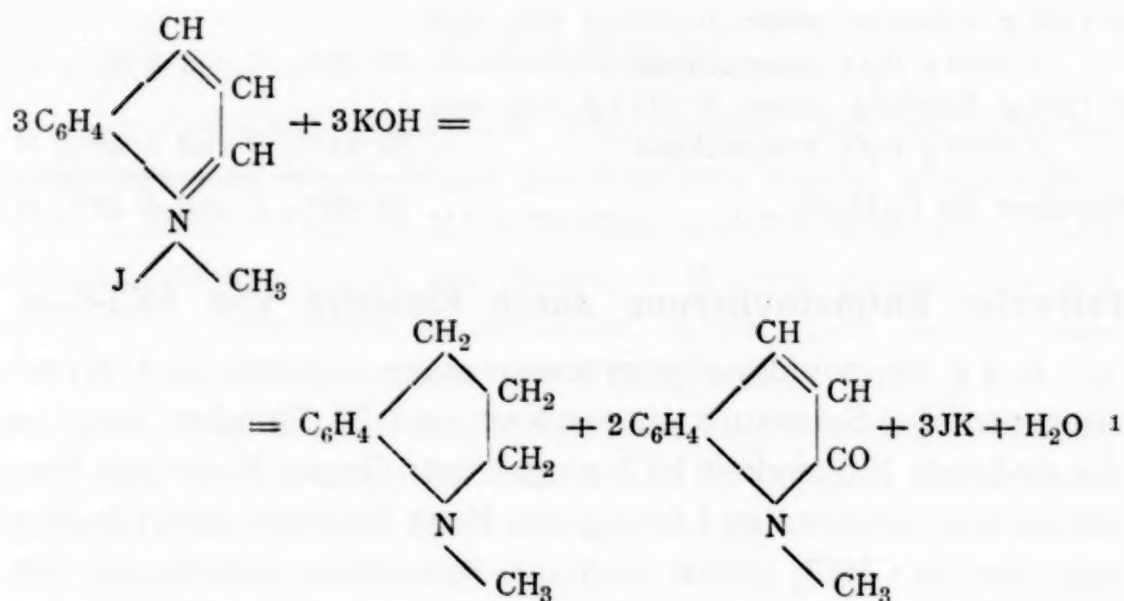
0.2 g Benzoyldimethoxybenzoesäure wurden in 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure suspendiert und 24 Stunden lang in die siedende Flüssigkeit HCl eingeleitet. Gegen Ende des Einleitens trat vollständige Lösung ein. Beim Erkalten fielen 0.08 g aus, die, in CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit Petroläther gefällt, bei 188 bis 192° schmolzen und mit reiner 2-Benzoyl-3,4-Dimethoxybenzoesäure eine Schmelzpunktsdepression auf 160 bis 164° gaben. Durch Ausschloroformieren wurden noch 0.05 g gewonnen vom Schmelzpunkte 100 bis 155°, Mischschmelzpunkt mit 1. Fraktion 110 bis 160°. Beide Fraktionen gaben mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbenreaktion. Sie wurden vereinigt der Methoxybestimmung unterworfen, deren Ergebnis annähernd auf die Formel der 2-Benzoyl-3-Methoxy-4-Oxybenzoesäure C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> stimmte.

0.0672 g Substanz gaben 0.0570 g JAg, entsprechend 12.82% OCH <sub>3</sub> .	
Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> )(OH),	11.40% OCH <sub>3</sub> .

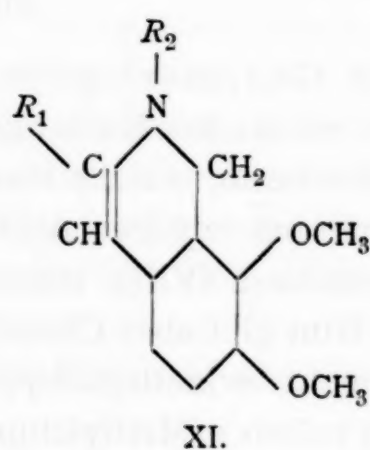
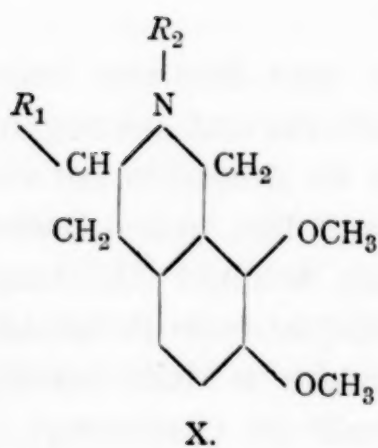
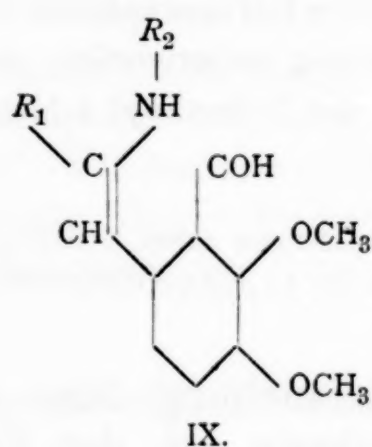
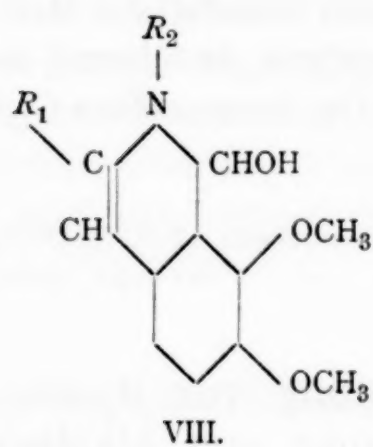
## II. Untersuchung über die Bildung von Hydro- und Oxyberberin bei der Einwirkung von Alkalien auf Berberin.

Wie Gadamer<sup>1</sup> gefunden hat, gibt Berberin beim Erwärmen mit starker Kalilauge Oxyberberin und das sogenannte Dihydroberberin, welche Reaktion er als Analogon zur Cannizzaro'schen bei tertiären Aldehyden auffaßte, indem Berberinal, die Pseudobase (VIII), intermediär als Aldehyd (IX) reagieren könne. Nun gibt aber Chinolinjodmethylat beim Behandeln mit Alkali nicht *n*-Methyldihydro-, sondern *n*-Methyltetrahydrochinolin neben *n*-Methylchinolon gemäß der Gleichung:

<sup>1</sup> Chem. Zeit., 26 (1902), 291; Arch. f. Pharm., 243, 35 (1905).



Daher untersuchte ich, ob nicht auch das Berberin als N-Alkylisochinolinabkömmling Tetrahydroberberin (X) statt des angenommenen Dihydroproduktes (XI) liefert.



<sup>1</sup> Decker, B., 36 (1903), 2568—2572.

Das reine Tetrahydroberberin, das ich zum Vergleich benutzte, bereitete ich aus Berberinsulfat teils nach Hlasiwetz und Gilm,<sup>1</sup> teils auf viel einfachere Weise: Die Lösung in Eisessig wird mit Zn-Staub eine halbe Stunde lang gekocht, dann die Hauptmenge des Eisessigs verjagt, in Wasser gegossen und die Base mit  $\text{NH}_3$  gefällt. Das Tetrahydroprodukt war schon durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß zu erhalten vom Schmelzpunkte  $167.5$  bis  $168.5^\circ$ .

Es scheint tatsächlich bei der Behandlung des Berberins mit Alkalien unreines Tetrahydroberberin zu entstehen, welches sich von dem reinen jedoch durch seine bedeutend leichtere Überführbarkeit in Berberin (schon beim Trocknen des Chlorhydrats bei  $100^\circ$  zum größten Teil) und durch den Gehalt des Chlorhydrats an Krystallwasser, den auch Gadamer angibt, unterscheidet. Vielleicht ist dieses abweichende Verhalten auf den Einfluß der Beimengung zurückzuführen.

Die Gründe, die dafür sprechen, daß unreines, gelb gefärbtes Tetrahydroberberin vorliegt, sind folgende:

1. Ein Gemenge von reinem Tetrahydro- und Oxyberberin, in derselben Weise aufgearbeitet, wie es Gadamer für die Trennung von Dihydro- und Oxyberberin aus dem Reaktionsprodukt angibt, zeigt genau dasselbe Verhalten dabei. Daß man aus letzterem Hydro- und Oxyberberin immer annähernd im Mengenverhältnis 1 : 2 gewinnt, spricht auch etwas für meine Behauptung. So erhielt ich zum Beispiel aus  $6.3\text{ g}$  Berberinsulfat  $2.29\text{ g}$  Oxy- und  $1.18\text{ g}$  Hydroberberin (ausgeäthert) oder aus  $9\text{ g}$  Sulfat  $3.4\text{ g}$  Oxyberberin und  $1.85\text{ g}$  Hydroberberinchlorhydrat (aus dem Äther mit verdünnter Salzsäure wieder ausgeschüttelt und auskrystallisieren lassen) neben  $0.3\text{ g}$  freie Base (ausgeäthert aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat).

2. Gadamer gibt für das Dihydroberberin den Schmelzpunkt  $162$  bis  $164^\circ$  an, während Tetrahydroberberin bei  $167.5$  bis  $168.5^\circ$  schmilzt. Ich selbst fand immer einen tieferen und unscharfen Schmelzpunkt (zirka  $135$  bis  $155^\circ$ ). Ein Mischschmelzpunkt mit gleich viel Tetrahydroberberin gab keine Depression.

---

<sup>1</sup> A. Spl., 2, 192.

3. Die Krystalle des Dihydroberberins aus Alkohol, in dem es ungefähr dasselbe Löslichkeitsverhältnis aufweist wie Tetrahydroberberin und jene des letzteren verhalten sich im Polarisationsmikroskop gleich. Diese Angabe verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Himmelbauer, Assistenten am I. mineralogischen Universitätsinstitut.

4. Die Bestimmung des Hydrierungsgrades durch Erhitzen mit Jod in alkoholischer Lösung und Überführung in Berberin, wie es Schmidt<sup>1</sup> mit dem Canadin vorgenommen hat, wandte ich auf das Dihydroberberin an und bekam dieselben Resultate wie Schmidt für das tetrahydrierte Canadin. Das Erhitzen auf 100° nahm ich in Bombenröhren durch 4 bis 6 Stunden vor.

a) In der Kälte: 0·2601 g Substanz, 0·9715 g J, nach 24stündigem Stehen mit 60 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung erwärmt, 200 von 500 cm<sup>3</sup> Lösung mit 5·35 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -J-Lösung und 4·75 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert (1 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -J-Lösung = 0·012627 g J = 1·0115 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung): 0·2430 g J verbraucht.

b) In der Hitze: 0·2810 g Substanz, 0·9825 g J, nach 4 Stunden Erhitzen mit 80 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung erwärmt, 200 von 500 cm<sup>3</sup> Lösung mit 12·05 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -J-Lösung und 0·10 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert: 0·3611 g J verbraucht.

c) Ebenso: 0·2625 g Substanz, 0·9685 g J, nach 5 Stunden Erhitzen mit 80 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung erwärmt, dann alles mit 29·60 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -J-Lösung und 0·75 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert: 0·3343 g J verbraucht.

d) Reines Tetrahydroberberin zur Kontrolle in der Hitze: 0·2886 g Substanz, 0·9916 g J, nach 6 Stunden Erhitzen mit 80 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung erwärmt, dann alles mit 31·25 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -J-Lösung und 0·25 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert: 0·3844 g J verbraucht.

	Dihydroberberin			Tetrahydroberberin				
	in der Kälte	in der Wärme		in der Wärme	in der Kälte (Schmidt)	in der Wärme (Schmidt)		
Substanzmenge ..	0·2601	0·2810	0·2625	0·2886	0·2034	0·2900	0·1908	0·2866 g
Jodverbr. gefunden	0·2430	0·3611	0·3343	0·3844	0·1709	0·3849	0·2747	0·3782 g
Ber. f. Tetrahydroberb.	0·3889	0·4206	0·3929	0·4320	0·3048	0·4345	0·2859	0·4294 g

<sup>1</sup> Arch. f. Pharm., 232 (1894), 149.



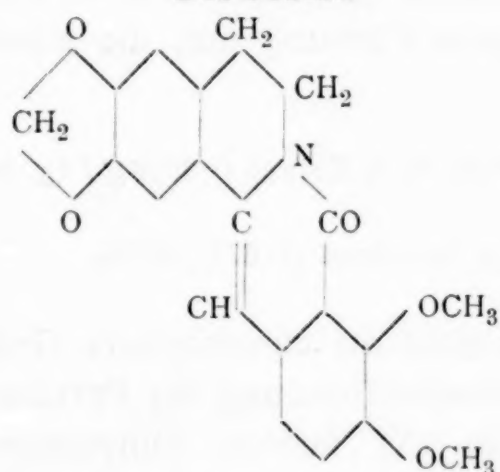
Für Dihydroberberin würde sich ungefähr der halbe Wert für den Jodverbrauch berechnen.<sup>1</sup>

Während aber reines Tetrahydroberberinchlorhydrat unter keinen von mir untersuchten Versuchsbedingungen mit Krystallwasser sich ausscheidet, enthält das sogenannte Dihydroberberinchlorhydrat stets solches:

Hydroberberinchlorhydrat.....	0·3708	0·4449	0·8635	0·4383 g
Gewichtsverlust bei 100° .....	0·0569	0·0689	0·1260	0·0678 g
Prozente Krystallwasser .....	15·35	15·49	14·59	15·47
Für Dihydroberberinchlorhydrat 3 H <sub>2</sub> O (wie es Gadamer gefunden), berechnet	12·58% H <sub>2</sub> O;			
für Dihydroberberinchlorhydrat 4 H <sub>2</sub> O, berechnet	16·07% H <sub>2</sub> O.			

Während aus einer Lösung von Hydroberberinchlorhydrat, das nicht bei 100° getrocknet worden war, mit NH<sub>3</sub> die Base wieder vollständig ausgefällt wird und die überstehende Flüssigkeit nur schwach gelb gefärbt ist, fällt aus einer Lösung von bei 100° getrocknetem Salz mit NH<sub>3</sub> nur ein Teil (von 0·86 g Cl-Hydrat 0·3 g) als freie Base aus, der Rest bleibt jedenfalls als Berberinsalz in Lösung, die dunkelgelb gefärbt ist. Die leichte Oxydierbarkeit des Hydroberberins, besonders in alkalischer Lösung, betont auch Gadamer.

### III. Das Oxyberberin und die chromophore Gruppe im Berberin.



<sup>1</sup> Bei der Einwirkung von Jod (1 g) auf Tetrahydroberberin in alkoholischer Lösung in der Kälte (2 g Substanz, 200 cm<sup>3</sup> Alkohol) krystallisierte nach einiger Zeit 0·66 g Berberinjodid aus (wurde in Wasser gelöst durch NH<sub>3</sub> nicht gefällt), nach weiterem Zusatz von 0·4 g Jod und längerem Stehen 1·50 g eines Gemenges von Berberin und Tetrahydroberberinjodhydrat: abfiltriert und in Wasser gelöst wurde davon mit NH<sub>3</sub> 0·93 g rein weißes Tetrahydroberberin vom Schmelzpunkte 167·5 bis 168·5° gefällt (vgl. Schmidt, Einwirkung von Jod auf Canadinlösung in der Kälte, Arch. f. Pharm., 232, 150).

Das Oxyberberin  $C_{20}H_{17}NO_5$  wurde in der oben angegebenen Weise nach Gadamer<sup>1</sup> hergestellt. Wenn man den so gewonnenen, in flachen goldgelben Nadeln krystallisierenden Körper, in Eisessig gelöst, mit Zn-Staub eine halbe Stunde lang zum leichten Sieden erhitzt, so erhält man beim Ausgießen in Wasser ein schneeweißes Produkt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in glänzenden farblosen Nadeln gewonnen wird. Es ist vollständig identisch mit dem goldgelben Oxyberberin, von dem man ausgegangen ist; denn es zeigt denselben Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt ohne Depression (199 bis 200°), dieselben Löslichkeitsverhältnisse, gleiche Farbenreaktion und gibt identische Derivate bei der Bromierung und teilweisen Entmethylierung. (Daß Oxyberberin weder in saurer noch in alkalischer Lösung reduziert wird, betont schon Gadamer). Die gelbe Farbe rührt daher von einer durch Umkrystallisieren nicht zu entfernenden Verunreinigung her, die bei der Reduktion entfärbt wird.

Die weißen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt 200 bis 200·5°, sind in Chloroform schon in der Kälte leicht, in siedendem Alkohol und Benzol mäßig, in heißem Xylol leicht löslich mit starker blauer Fluoreszenz. Mit 50prozentiger  $H_2SO_4$  am Uhrglas übergossen und mit 1 Tropfen  $HNO_3$  versetzt, tritt eine intensiv violette Färbung auf, die allmählich tief braun wird.<sup>2</sup>

0·2286 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3086 g JAg, entsprechend 17·85%  $OCH_3$ .

Für  $C_{18}H_{11}NO_3(OCH_3)_3$  berechnet 17·67%  $OCH_3$ .

Gadamer nimmt als chromophore Gruppe im Berberin die doppelte Kohlenstoffbindung im Pyridinring an,<sup>3</sup> da das Tetrahydroberberin (X) farblos, Dihydroberberin (XI) und Berberin gelb gefärbt seien. Nun ist aber die Existenz des Dihydroberberins sehr zweifelhaft und das Oxyberberin, das die chromophore Gruppe auch enthalten würde, ist farblos. Es

<sup>1</sup> Arch. f. Pharm., 243, 35—36.

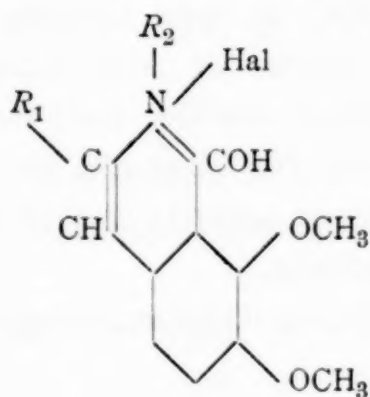
<sup>2</sup> Perkin, l. c.

<sup>3</sup> Bruns, Arch. f. Pharm., 243, 58—59.

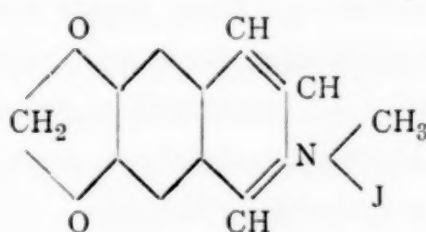
ist daher anzunehmen, daß in der Gruppe des Berberins erst der völlig enthydrierte, N-alkylierte Pyridinring, wie er in den Berberinsalzen gegeben ist, chromophore Eigenschaften besitzt. In Übereinstimmung damit steht, daß das farblose Oxyberberin, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, beim Einleiten von  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  lebhaft gelb gefärbte, unbeständige Salze gibt, denen dann die Konstitution XII zukäme.

So dürfte wohl auch die Pseudobase des Berberins, das Berberinal (VIII), in reinem Zustande farblos sein, wie es auch das entsprechende Keton, das Oxyberberin, ist. Nur ist hier die Reinigungsmethode mit  $\text{Zn}$ -Staub und Eisessig nicht anwendbar, weil hierbei Tetrahydroberberin entsteht.

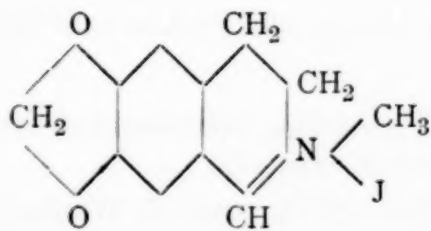
Die Beobachtungen Bruns' über die gelbe Farbe des Tarkoninmethyljodids (XIII) im Gegensatz zum farblosen Cotarninjodid (XIV) und Hydrocotarnin (XV), die Gadamer als Hauptstütze für seine Auffassung der chromophoren Gruppe im Berberin und analog konstituierten Verbindungen auffaßt, sprechen ebenso für meine Anschauung.



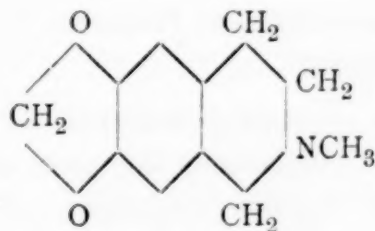
XII.



XIII.



XIV.



XV.

Oxyberberinchlor- und -bromhydrat fallen rasch aus beim Einleiten von  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  in die Lösung von Oxyberberin in  $\text{CHCl}_3$  als lebhaft zitronengelb gefärbter amorpher Niederschlag. Beim Zusammentreffen mit Wasser wird augenblicklich



weißes Oxyberberin regeneriert. Auch bei längerem Stehen an der Luft, schneller im Vakuum, in kurzer Zeit bei  $100^\circ$  entsteht wieder Oxyberberin.

Das Chlorhydrat schmilzt bei zirka  $240^\circ$  unter Dunkelfärbung, nachdem es bei  $200^\circ$  bereits weich geworden ist. Die Cl-Bestimmungen, die ich vornahm, indem ich frisch bereitetes und mit Äther gewaschenes Chlorhydrat in  $\text{H}_2\text{O}$  eintrug, nach einiger Zeit abfiltrierte und das Filtrat mit  $\text{N}/_{10}\text{-AgNO}_3$  und  $\text{N}/_{10}\text{-KCNS}$ -Lösung auf den Gehalt an HCl titrierte, gab immer zu hohe Werte, jedenfalls von anhaftendem HCl herrührend, das durch Waschen nicht völlig entfernt werden kann.

0.4258 g Substanz,  $15.28 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$  ( $1 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ -Lösung enthält 0.0001001 Äquivalente  $\text{AgNO}_3$ , entsprechend  $0.995 \text{ cm}^3 \text{ KCSN}$ ),  $1.69 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$ , entsprechend  $11.31\%$  Cl.

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$   $9.15\%$  Cl.

Beständiger als das Cl- und Br-Hydrat ist das gelbe, an der Luft sich etwas grünlich färbende  $\text{SnCl}_4$ -Doppelsalz. Ich stellte es dar durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Oxyberberin und  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{CHCl}_3$ , wobei es sich bald als amorpher gelber Niederschlag ausschied. An der Luft ist das Doppelsalz haltbar, beim Trocknen bei  $100^\circ$  beginnt es unter Dunkelfärbung zu erweichen, mit Wasser zersetzt es sich träge (in zirka 12 Stunden) in seine Bestandteile.

Durch die Analyse wurde es als Mono-Oxyberberinchlorostannat charakterisiert:

Cl-Bestimmung: Die Substanz wurde 24 Stunden in Wasser suspendiert stehen gelassen, das Filtrat mit  $\text{N}/_{10}\text{-AgNO}_3$ -Lösung und Fe-Alaun als Indikator titriert:

1. 0.2029 g Substanz,  $15.86 \text{ cm}^3 \text{ N}/_{10}\text{-AgNO}_3$  (enthaltend 0.0001011 Äquivalente in  $1 \text{ cm}^3$ ), entsprechend  $27.33\%$  Cl.
2. 0.2426 g Substanz,  $18.49 \text{ cm}^3 \text{ N}/_{10}\text{-AgNO}_3$  (nach 2 Wochen), entsprechend  $27.32\%$  Cl.

Sn-Bestimmung: Substanz in  $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  suspendiert 6 Stunden stehen gelassen, dann 2 Stunden lang  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas eingeleitet, gelbes  $\text{SnS}_2$  + Oxyberberin filtriert und bis Gewichtskonstanz geglüht:

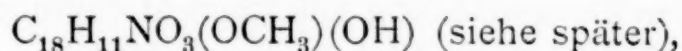
0.3725 g Substanz, 0.0846 g  $\text{SnO}_2$ , entsprechend  $17.90\%$  Sn.

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{HCl} \cdot \text{SnCl}_4$   $27.34\%$  Cl und  $18.35\%$  Sn.



Über das Acetat  $C_{20}H_{17}NO_5 \cdot CO_2HCH_3$ , gelblichweiße Nadeln aus Eisessig, vgl. Perkin, l. c.

Interessant ist, daß Oxyberberinbromhydrat beim Kochen mit einem indifferenten Lösungsmittel, nämlich Xylol, unter  $BrCH_3$ -Abspaltung quantitativ in Methylnoroxyberberin



das beim Erkalten dichtflockig ausfällt, übergeht.

0.2204 g auf diese Weise erhaltenes Methylnorprodukt gaben nach Zeisel 0.1455 g JAg, entsprechend 8.72%  $OCH_3$ .

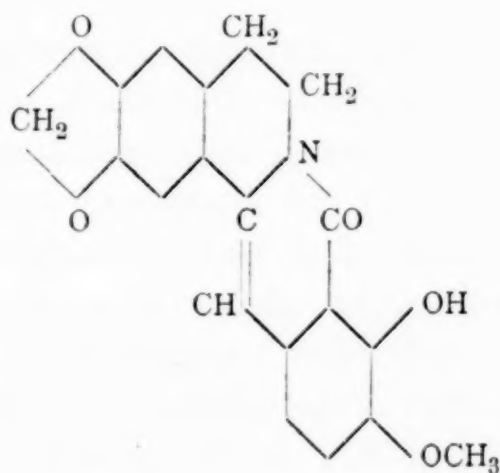
Für  $C_{18}H_{11}NO_3(OCH_3)(OH)$  berechnet 9.23%  $OCH_3$ .

Während die Farbe in den Berberinabkömmlingen anscheinend an den völlig enthydrierten Pyridinkern gebunden ist, verhält sich die Fluoreszenz umgekehrt: wässrige Berberinsalzlösungen fluoreszieren nicht, während Berberinal, Oxyberberin, Hydroberberin usw. in organischem Lösungsmittel lebhaft blau fluoreszieren.

#### IV. Derivate des Oxyberberins.

##### Methylnoroxyberberin $C_{19}H_{15}NO_5$ .

Diesen Körper erhält man durch Einleiten von HCl-Gas in eine siedende Lösung von Oxyberberin in Eisessig oder, wie schon erwähnt, durch Lösen von Oxyberberinbromhydrat in kochendem Xylol. Die Stellung der freien Hydroxylgruppe ist wohl in Analogie zur Bildung der Methylnoropian- und Methylnorhemipinsäure in Orthostellung zur  $-CO-$ -Gruppe anzunehmen:



Sie macht ihren Einfluß auf diese Gruppe so stark geltend, daß Methylnoroxyberberin nicht mehr imstande ist, in  $\text{CHCl}_3$ - oder Eisessiglösung gleich dem Oxyberberin Salze zu liefern, da es als Laktam einer stärkeren Säure noch bedeutend schwächeren positiven Charakter trägt. Bei der Darstellung mit  $\text{HCl}$ -Gas in Eisessiglösung fällt freies Methylnoroxyberberin aus, ebenso bei langem Einleiten von  $\text{HCl}$  in eine  $\text{CHCl}_3$ -Lösung desselben, jedenfalls infolge geringerer Löslichkeit in mit  $\text{HCl}$  gesättigtem Chloroform.

2 g Oxyberberin werden in 100  $\text{cm}^3$  Eisessig heiß gelöst und 15 Minuten lang  $\text{HCl}$ -Gas in die siedende Lösung eingeleitet. Dann wird unter Einleiten erkalten gelassen, wobei sich dichter krystallinischer Niederschlag von Methylnoroxyberberin ausscheidet (1.5 g). Den Rest gewinnt man durch Eingießen der Eisessiglösung in Wasser.

Methylnoroxyberberin krystallisiert in feinen, seidenartigen Nadeln, die sich in  $\text{CHCl}_3$  in der Kälte ziemlich schwer, in heißem Alkohol und Benzol bedeutend schwerer, in heißem Xylol etwas schwerer lösen als Oxyberberin. Schmelzpunkt  $248^\circ$  ohne Zersetzung. Farbenreaktion mit 50prozentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Tropfen  $\text{HNO}_3$  intensiv violettblau, allmählich rotbraun werdend.

Methoxylbestimmung: 0.1895 g Substanz gaben 0.1249 g JAg, entsprechend 8.71%  $\text{OCH}_3$ .

0.2459 g Substanz gaben 0.1711 g JAg, entsprechend 9.19%  $\text{OCH}_3$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{NO}_3\text{H}_{11}(\text{OCH}_3)\text{OH}$  9.23%  $\text{OCH}_3$ .

Halogenbestimmung negativ.

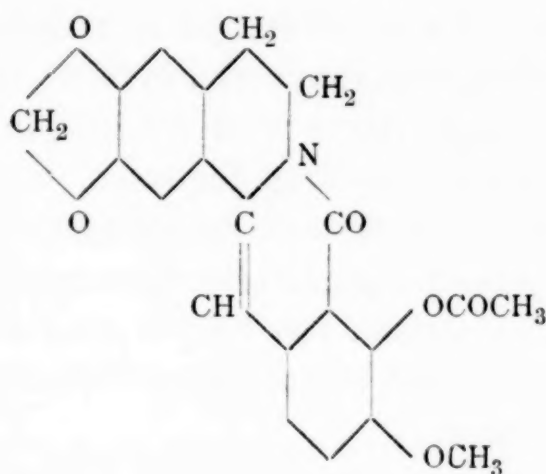
Durch längeres Kochen von Oxyberberin mit konzentrierter JH-, beziehungsweise BrH-Säure wird ein schwärzliches Pulver erhalten, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist mit Ausnahme von Pyridin, in dem es sich ziemlich leicht löst und mit Alkohol oder Wasser in schwärzlichen Flocken wieder ausgefällt wird. In Alkali löst es sich unter teilweiser Verschmierung auf mit dunkler Farbe und grünlicher Fluoreszenz, mit Säuren wieder als dunkle Flocken ausgefällt. Es ist jedenfalls Noroxyberberin

$C_{18}NO_3H_{11}(OH)_2$ , wurde aber wegen seiner schwierigen Reindarstellung nicht weiter untersucht.

Anlagerung von Halogenwasserstoff an Oxyberberin konnte auch bei Einwirkung von  $BrH$  in Eisessiglösung im Bombenrohr bei  $100^\circ$  nicht konstatiert werden.

### Acetylmethylnoroxyberberin $C_{21}H_{17}NO_6$ .

Methylnoroxyberberin löst sich in wässriger Kalilauge nicht. Wohl aber ist es befähigt, infolge seiner freien Hydroxylgruppe ein Acetylderivat zu liefern: Die Substanz wird in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, die Flamme entfernt und rasch 1 bis 2 Tropfen konzentrierte  $H_2SO_4$  zugesetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert in glänzenden bräunlichen Krystallflittern das Acetylmethylnoroxyberberin



aus vom Schmelzpunkte  $242$  bis  $244^\circ$  ohne Zersetzung. Farbenreaktion mit 50prozentiger  $H_2SO_4$  und 1 Tropfen  $HNO_3$ : negativ oder schwach bräunlichrot.

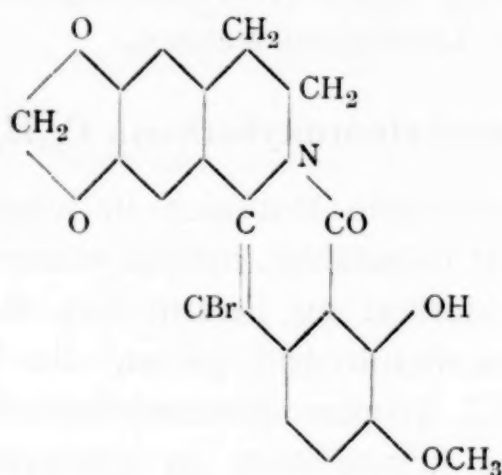
Acetylbestimmung nach Wenzel:  $0.3760\text{ g}$  Substanz,  $8.84\text{ cm}^3$  KOH-Lösung vom Titer  $0.00566$ .

Für  $C_{19}H_{14}NO_5(COCH_3)$  berechnet  $11.34\%$   $COCH_3$ , gefunden  $10.22\%$   $COCH_3$ .

### Methylnorbromoxyberberin $C_{19}H_{14}NO_5Br$ .

Bei der Einwirkung von  $Br$  auf Methylnoroxyberberin, gelöst in  $CHCl_3$ , entsteht Methylnorbromoxyberberin, welches sich allmählich in dichten weißlichen Flocken ausscheidet. Es trat, wie die Analyse zeigt, 1  $Br$  substituierend ein, und zwar

wahrscheinlich an die einzig verfügbare Stelle im Oxypyridinring, in dem vielleicht primär Addition von  $\text{Br}_2$  an die Kohlenstoffdoppelbindung eintrat:



Der gebildete Bromwasserstoff tritt mit dem Methylnorbromoxyberberin nicht zu Bromhydrat zusammen, da dieses ebensowenig wie Methylnoroxyberberin Salze zu liefern vermag.

2 g Methylnoroxyberberin wird in  $\text{CHCl}_3$  in der Kälte gelöst und dazu  $\text{Br}$  in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung gegossen, bis die Flüssigkeit braun gefärbt ist. Dann erstarrt sie allmählich zu dem sich in dichten Flocken ausscheidenden Bromprodukt (1.2 g). Der Rest wird mit Petroläther gefällt. Der Körper wird aus heißem Xylol umkrystallisiert, aus dem er nach dem Filtrieren rasch krystallinisch-flockig ausfällt.

Methylnorbromoxyberberin krystallisiert in haarfeinen Nadelchen vom Schmelzpunkte  $239^\circ$  unter lebhafter Zersetzung, ist in  $\text{CHCl}_3$  in der Kälte schwer, in Alkohol und in Benzol auch in der Siedehitze sehr schwer, in Aceton schwer, in heißem Xylol dagegen ziemlich leicht löslich. Farbenreaktion mit 50prozentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Tropfen  $\text{HNO}_3$ : tief kornblumenblau, sehr allmählich braun werdend.

Br-Bestimmung nach Carius: 0.1719 g Substanz gaben 0.0755 g BrAg, entsprechend 18.70% Br.

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{NO}_3\text{H}_{10}\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{OH}$  19.21% Br.

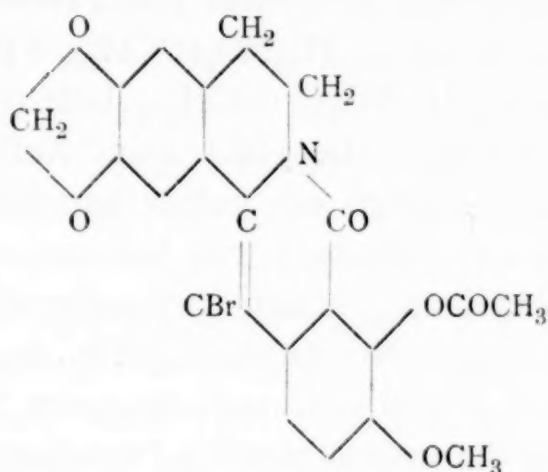
Methoxylbestimmung: 0.2146 g Substanz gaben 0.1144 g JAg, entsprechend 7.04%  $\text{OCH}_3$ .

Berechnet 7.46%  $\text{OCH}_3$ .



**Acetylmethylnorbromoxyberberin  $C_{21}H_{16}NO_6Br$ .**

Dieser Körper entsteht unter denselben Bedingungen wie Acetylmethylnoroxxyberberin. Es bilden sich hierbei allmählich glänzende Krystalldrusen des Acetylproduktes



das in Xylol schwerer löslich ist als der unacetylierte Körper und aus der Lösung langsam in glänzenden Nadeln auskristallisiert. Schmelzpunkt 225 bis 227° unter träger Zersetzung. Farbenreaktion mit 50prozentiger  $H_2SO_4$  und 1 Tropfen  $HNO_3$ : bräunlichrot, dann violettbraun, zuletzt tief braun.

Acetylbestimmung nach Wenzel: 0·5980 g Substanz, 15·02  $cm^3$  KOH vom Titer 0·00566;

Für  $C_{19}H_{13}NO_5Br(COCH_3)$  berechnet 9·40%  $COCH_3$ , gefunden 10·92%  $COCH_3$ .

0·88 g des Acetylproduktes wurden 2 Stunden lang mit 250  $cm^3$  Alkohol und 50  $cm^3$   $n/_{10}$ -Kalilauge gekocht. Es trat allmähliche Umwandlung der glänzenden Krystalle in gelbliche Flocken (0·78 g) ein, die sich als Methylnorbromoxyberberin mit etwas K-Salz desselben erwiesen, da sie einen K-Gehalt von 2·77% [berechnet für  $C_{19}NO_4H_{13}Br(OK)$  8·59% K] aufwiesen (0·2142 g Substanz, 0·0132 g  $K_2SO_4$ ) und die Farbenreaktion des entacetylierten Produktes gaben. Beim Kochen dieses Gemenges mit Essigsäureanhydrid allein wurde reines Methylnorbromoxyberberin vom Schmelzpunkte 238° erhalten, das sich beim Erkalten rasch in Flocken abschied, mit Essigsäureanhydrid und Zugabe 1 Tropfens konzentrierter  $H_2SO_4$  langsam und schön auskristallisierendes Acetylprodukt zurückgewonnen.

### Einwirkung von Brom auf Oxyberberin in Chloroform.

Unter ganz anderen Erscheinungen wie beim Methylnoroxyberberin verläuft die substituierende Einwirkung von Br, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, auf Oxyberberinlösung, da hier die Möglichkeit der Bildung von Br-Hydrat und Perbromiden gegeben ist nach der Gleichung  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3(\text{OCH}_3)_2 + \text{Br}_2$  (beziehungsweise  $\text{Br}_4, \text{Br}_6$ )  $= \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{BrH}$  (beziehungsweise  $\dots\text{HBrBr}_2, \dots\text{HBrBr}_4$ ). Hier fällt beim Zufließenlassen der Bromlösung augenblicklich ein gelber amorpher Niederschlag aus. Bei weiterem Bromzusatz tritt langsames Auskrystallisieren von goldgelbem, schön krystallinischem Bromoxyberberintribromid  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{HBr} \cdot \text{Br}_2$  ein. Bei großem Überschuß endlich bilden sich nach längerem Stehen schwarzviolette Krystalle, die wahrscheinlich Pentabromid sind.

Das goldgelbe, in kleinen Nadeln krystallisierende Tribromid verändert sich beim Stehen an der Luft nicht, färbt sich bei  $130^\circ$  dunkel, schmilzt bei zirka  $210^\circ$  unter geringer Zersetzung.

Br-Bestimmung nach Carius: 0.2022 g Substanz gaben 0.2309 g BrAg, entsprechend 48.60% Br.

0.2029 g Substanz gaben 0.2195 g BrAg, entsprechend 48.14% Br.

Methoxylbestimmung: 0.2520 g Substanz gaben 0.1723 g JAg, entsprechend 9.03%  $\text{OCH}_3$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{HBr} \cdot \text{Br}_2$  47.65% Br und 9.25%  $\text{OCH}_3$ .

Die schwarzvioletten Nadeln des Perbromids dunsten an der Luft langsam Br aus und zeigten nach zirka dreiwöchentlichem Stehen einen Bromgehalt, der annähernd dem Pentabromid entspricht:

Br-Bestimmung nach Carius: 0.1752 g Substanz gaben 0.2285 g BrAg, entsprechend 55.81% Br.

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{HBr} \cdot \text{Br}_4$  57.96% Br.

Das Bromoxyberberintribromid liefert beim Kochen mit Xylol, in dem es sich nach einiger Zeit unter Aufhellung löst,

analog dem Oxyberberinbromhydrat quantitativ Methylnorbromoxyberberin unter  $\text{BrCH}_3$ - und  $\text{Br}_2$ -Abspaltung:

Methoxylbestimmung des entstandenen Produktes:

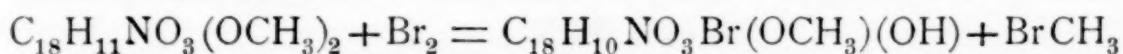
I. 0·2414 g Substanz gaben 0·1286 g JAg, entsprechend 7·04%  $\text{OCH}_3$ .

II. 0·2179 g Substanz gaben 0·1231 g JAg, entsprechend 7·46%  $\text{OCH}_3$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{OH}$  7·46%  $\text{OCH}_3$ .

Dieses Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Methylnoroxoberberin durch Bromierung gewonnenen vollständig überein und gibt dasselbe charakteristische Acetylprodukt. Es ist also damit identisch. Nur der Zersetzungspunkt liegt um einige Grade tiefer (bei  $235^\circ$ ).

Was nun den gelben amorphen Niederschlag betrifft, der bei der Bromierung von Oxyberberin zuerst ausfällt, so dürfte er nach den Analysen ein Gemenge von Bromoxyberberinbromhydrat neben Methylnorbromoxyberberin [das sich nach der Gleichung



bildet] sein, das beim Ausfällen auch unbromiertes Oxyberberin mitgerissen hat. Daneben geht natürlich auch immer Tribromid des Bromoxyberberins mit. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Zusammensetzung bei 200 bis  $225^\circ$  unter lebhafter Zersetzung. Analysen:

Brombestimmung nach Carius: I. 0·1991 g Substanz gaben 0·1161 g BrAg, entsprechend 24·82% Br.

II. 0·1940 g Substanz gaben 0·1407 g BrAg, entsprechend 30·47% Br.

Methoxylbestimmung: 0·2460 g Substanz gaben 0·1817 g JAg, entsprechend 9·76%  $\text{OCH}_3$ .<sup>1</sup>

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{BrH}$  31·28% Br und 12·14%  $\text{OCH}_3$ .

» »  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  19·21% Br » 7·46%  $\text{OCH}_3$ .

Da das Produkt zum großen Teil Bromoxyberberinbromhydrat ist, welches beim Stehen an der Luft  $\text{BrH}$  abgibt (vgl. Oxyberberinchlorhydrat), so wies es bei einer nach Verlauf eines Monates vorgenommenen Br-Bestimmung eine entsprechend kleinere Bromzahl auf:

<sup>1</sup> Dieselbe Fraktion wie Brombestimmung II.



0·1741 g Substanz gaben 0·0827 g BrAg, entsprechend 20·22% Br.

Berechnet für  $C_{18}H_{10}NO_3Br(OCH_3)_2$  18·58% Br.

(Das Plus an Br rührt wohl vom Gehalt an luftbeständigem Tribromid her.)

Beim Kochen mit Xylol erhält man Produkte, die dem Methylnorbromoxyberberin sehr gleichen, nur einen tieferen Schmelzpunkt (232 bis 233° Zersetzung; 232° weich, 241° Zersetzung; 231° Zersetzung; 230° weich, 238° Zersetzung je nach Zusammensetzung), zu niedrige Br-Zahlen und zu hohe  $OCH_3$ -Zahlen infolge des Gehaltes an Oxyberberin aufweisen. Analysen:

Br-Bestimmung nach Carius: 0·2170 g Substanz gaben 0·0910 g BrAg, entsprechend 17·85% Br.

0·2204 g Substanz gaben 0·0858 g BrAg, entsprechend 16·57% Br.

0·1910 g Substanz gaben 0·0796 g BrAg, entsprechend 17·72% Br.

Methoxylbestimmungen: 0·2321 g Substanz gaben 0·1496 g JAg, entsprechend 8·52%  $OCH_3$ .

0·2065 g Substanz gaben 0·1385 g JAg, entsprechend 8·86%  $OCH_3$ .

Berechnet für  $C_{18}H_{10}NO_3Br(OCH_3)(OH)$  19·21% Br und 7·46%  $OCH_3$ .

Auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann man keine völlige Trennung bewirken. Der kleine Teil, der in Alkohol in Lösung geht, enthält zwar wenig Br (I), der ungelöste Teil ist aber nicht reines Methylnorbromoxyberberin (II).

I. 0·2027 g Substanz gaben 0·0494 g BrAg, entsprechend 10·37% Br.

II. 0·2083 g        »        »        0·0849 g BrAg,        »        17·35% Br.

### Bromoxyberberin $C_{20}H_{16}NO_5Br$ .

Beim Zusammenbringen des Tribromids mit Wasser kann man reines Bromoxyberberin erhalten. Um BrH und  $Br_2$  vollständig unschädlich zu machen, trug ich es in ein Gemenge von  $AgNO_3$ - und  $SO_2$ -Lösung ein, filtrierte nach einiger Zeit das entstandene Bromoxyberberin nebst dem BrAg ab und extrahierte ersteres aus dem Gemenge mit heißem Alkohol. Die alkoholige Lösung scheidet nach einiger Zeit große, glänzende, weiße Krystallbüschel ab, die beim Filtrieren vollständig zusammenfallen. Das Bromoxyberberin schmilzt bei



184 bis 185°, ist in  $\text{CHCl}_3$  auch in der Kälte leicht, in heißem Benzol und Alkohol (aus dem es mit 1 Mol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  krystallisiert) leicht, in siedendem Xylol sehr leicht löslich. Farb-reaktion mit 50prozentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Tropfen  $\text{HNO}_3$  violett-blau, allmählich tief braun werdend.

Gewichtsverlust bei 100°: 0·2482 g Substanz verloren 0·0266 g, entsprechend 10·72%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

0·2310 g Substanz verloren 0·0205 g, entsprechend 8·88%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  9·67%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Br-Bestimmung nach Carius: 0·2216 g Substanz gaben 0·0970 g  $\text{BrAg}$ , entsprechend 18·63% Br.

Methoxylbestimmung: 0·2105 g Substanz gaben 0·2167 g  $\text{JAg}$ , entsprechend 14·28%  $\text{OCH}_3$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)_2$  18·58% Br und 14·43%  $\text{OCH}_3$ .

Beim Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser erhält man das Bromoxyberberin bläulich oder rötlich gefärbt und amorph vom Schmelzpunkte 100 bis 110°. Auch beim Auskrystallisieren aus alkoholischer Lösung bekommt man es sehr oft gefärbt und mit einem unscharfen Schmelzen zwischen 100 bis 183°.

Methoxylbestimmung eines solchen unscharf schmelzenden Produktes: 0·2249 g Substanz gaben 0·2328 g  $\text{JAg}$ , entsprechend 13·67%  $\text{OCH}_3$ .

Beim Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in eine siedende Lösung von Bromoxyberberin in Eisessig erhält man Methylnorbromoxyberberin mit dessen charakteristischen Eigenschaften.

Die Ausbeute an Bromoxyberberintribromid und damit die Ausbeute an Bromoxyberberin kann man erhöhen, indem man die Oxyberberinlösung zu überschüssigem Brom, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, zusetzt und so die Bildung der ersten amorphen Fraktion vermeidet. So bildete sich beim Zusatz von 2 g Oxyberberin zu 1 g Brom in  $\text{CHCl}_3$  2·8 g goldgelbes krystallinisches Tribromid, welches allmählich auskrystallisierte. Der Rest wurde durch Ausfällen mit Petroläther gewonnen.



# Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids

von

**H. Suida jun.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1910.)

Die Synthese aromatischer Oxaminsäuren und symmetrischer aromatischer Oxamide ist in zahlreichen Arbeiten behandelt worden. Zu ihrer Herstellung wurde meistens der Weg eingeschlagen, daß Oxalsäure oder deren Diäthylester mit molekularen Mengen der entsprechenden aromatischen Basen erhitzt wurde, wobei unter Austritt von Wasser, beziehungsweise Alkohol die Oxaminsäuren oder Oxamide, je nach den gewählten Bedingungen entstanden (H. Hübner,<sup>1</sup> O. Aschan,<sup>2</sup> J. Mauthner und W. Suida,<sup>3</sup> H. Klinger,<sup>4</sup> J. O. Dyer und W. E. Mixter,<sup>5</sup> A. G. Perkin<sup>6</sup> u. a.). Außer dieser Art der Darstellung gelangten auch einige andere Forscher gelegentlich zu solchen Oxamidderivaten (A. Reissert,<sup>7</sup> R. H. Pickard, C. Allen, W. A. Bowdler und W. Carter,<sup>8</sup> G. Heller<sup>9</sup>). Ein

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 209, 366.

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 2936; 23, 1820.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 736.

<sup>4</sup> Lieb. Ann., 184, 261.

<sup>5</sup> American chemical Journal, 8, 349; Jahresber. für 1886, 800.

<sup>6</sup> Journal of the chemical society of London, 61, 458.

<sup>7</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 382.

<sup>8</sup> Chem. Zentr., 1903, 1, 157.

<sup>9</sup> Lieb. Ann., 332, 267; Chem. Zentr., 1904, 2, 702.

anderer Weg, zu aromatischen Oxamiden zu gelangen, war dadurch gegeben, daß die aromatischen Oxaminsäureester oder die Säuren selbst durch neue Mengen aromatischer Basen in Diaryloxamide übergeführt werden können. Dieser Weg wurde schon bei der Darstellung von Arylalkyloxamiden, z. B. des Phenyläthyloxamids oder bloß des Monophenyloxamids ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ ) eingeschlagen. Dieser sukzessive Aufbau aus Base + Oxalsäure zu Oxaminsäure und weiter + Base zu Diaryloxamid gestattet auch die Synthese beliebig zusammengesetzter unsymmetrischer aromatischer Oxamide, von denen, soviel sich aus der Literatur entnehmen läßt, nur drei bisher bekannt sind, die aber nach anderer als nach der zuletzt beschriebenen Art erhalten wurden.

So gelangten J. O. Dyer und W. E. Mixter<sup>1</sup> durch direkte Chlorierung von Oxanilid zu einem unsymmetrischen Trichloroxanilid, R. H. Pickard, C. Allen, W. Bowdler und W. Carter<sup>2</sup> durch Erhitzen des von ihnen dargestellten *m*-Nitrophenylhydroxyoxamids mit Anilin zu *m*-Nitrooxanilid und G. Heller<sup>3</sup> durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf Trichloracetanilid oder von Anilin auf Trichloracet-*p*-toluid zu einem Phenyl-*p*-tolylloxamid.

Diesen letzten Körper habe auch ich, aber auf anderem Wege, erhalten und für ihn etwas abweichende Eigenschaften gefunden, wie weiter unten berichtet werden soll.

Die oben genannte Methode benützte ich nun zur Darstellung einer Reihe solcher unsymmetrischer Verbindungen, auch gelangte ich durch Kernsubstitution in diesen zu weiteren solchen Körpern.

Bezeichne ich die symmetrischen Diaryloxamide mit  $R-NH \cdot CO-CO \cdot NH-R$ , wobei  $R$  irgendein beliebiges aromatisches Radikal bedeuten mag, so lassen sich die unsymmetrischen Verbindungen dieser Klasse ganz allgemein durch die Formel  $R-NH \cdot CO-CO \cdot NH-r$  wiedergeben. Ihre Bildung wird dann durch die Gleichungen

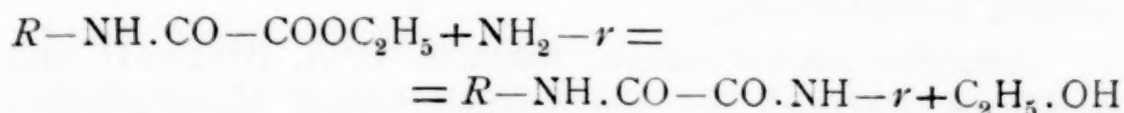
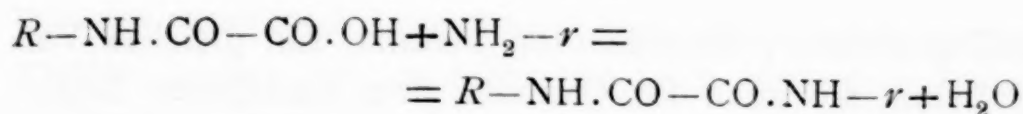
---

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.





veranschaulicht.

Zunächst habe ich für *R* den Phenylrest verwendet, bin also von dem Oxanilsäureäthylester ausgegangen, und für  $NH_2-r$  die Homologen des Anilins sowie deren Nitroderivate und die Naphthylamine genommen. Ferner habe ich auf diese Weise, ausgehend vom *p*-Tolyloxaminsäureester (*p*-Oxtolidsäureester) durch Einwirkung von *p*-Xylidin ein *p*-Tolyl-*p*-xylyloxamid erhalten.

Das wesentliche Interesse, das diese Verbindungen bieten, liegt aber in ihrem Verhalten gegen verseifende Agenzien.

Solche Spaltungen sind an den symmetrischen Diaryloxamiden zahlreich und in verschiedenster Art, niemals aber von einem bestimmten Gesichtspunkt ausgehend und gleichmäßig ausgeführt worden, auch wurde die Aufspaltung meist nur zur Ermittlung der Konstitution, z. B. von nitrierten oder halogenisierten Diaryloxamiden benützt. So wurde alkoholisches Kali, wässrige kohlensaure und Ätzalkalien, konzentrierte Schwefelsäure, alkoholisches Ammoniak, selbst Wasser allein von H. Hübner,<sup>1</sup> A. G. Perkin,<sup>2</sup> W. G. Mixter und F. O. Walther,<sup>3</sup> W. G. Mixter und F. Kleeberg<sup>4</sup> zur Verseifung (meist im bedeutenden Überschuß) angewendet.

Schon J. O. Dyer und W. E. Mixter<sup>5</sup> machten die Beobachtung, daß Diaryloxamide bei der Verseifung mit verdünnter alkoholischer Kalilauge und geringer Einwirkungsdauer zunächst in Aryloxaminsäure, beziehungsweise deren Kalisalz und Arylamin zerfallen, daß aber bei stärkerer Einwirkung, längerer Dauer, konzentrierterer Kalilauge die Spaltung gleich zu Oxalsäure und Base erfolgt. Sie haben das zur Gewinnung

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> American chemical journal, 9, 355; Jahresber. für 1887, 1606.

<sup>4</sup> American chemical journal, 11, 236; Jahresber. für 1889, 866.

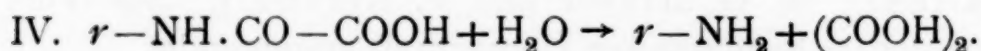
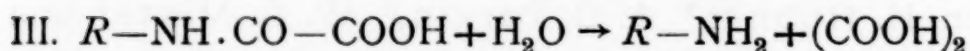
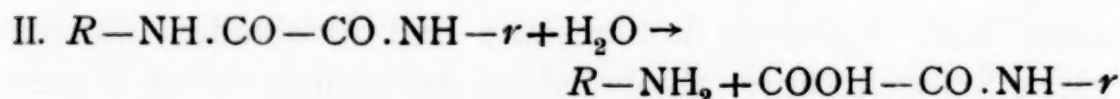
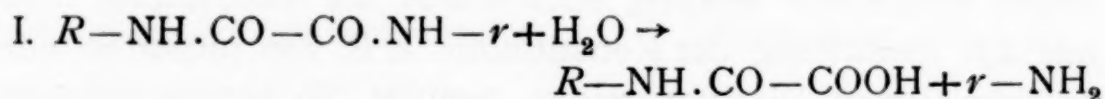
<sup>5</sup> L. c.

von halogenisierten Oxanilsäuren benützt. Ein gleiches Verhalten haben sie auch für Oxanilid, dem niedrigsten Diaryloxamid, nachgewiesen.

Ähnliche Beobachtungen machten C. A. Bischoff und A. Hausdörffer<sup>1</sup> an den symmetrischen Naphthylaminabkömmlingen der Oxalsäure.

Interessant erscheint nun die Frage, wie sich denn die unsymmetrischen Oxamidderivate verhalten. Bei der völligen Symmetrie der oxanilidartigen Verbindungen fällt die Frage nach der Stelle, an der die Aufspaltung zunächst vor sich geht, weg. Bei einer genügenden Differenzierung der beiden Arylreste  $R$  und  $r$  war es vorauszusehen, daß die Spaltung nicht gleichmäßig auf beiden Seiten erfolgen werde. Ich habe mich bemüht, an den dargestellten Verbindungen diesen Vorgang zu studieren und habe auch eine gewisse Gesetzmäßigkeit finden können.

Die Vorgänge, die sich abspielen können, lassen sich durch folgende vier Gleichungen wiedergeben:



Nach dem Gesetz der stufenweisen Reaktionen ist anzunehmen, daß als primäre Prozesse nur I und II gelten können, daß also die Spaltung zu Oxalsäure nie direkt, sondern erst in zweiter Linie, als Folge der vor sich gegangenen Reaktion I oder II auftreten kann.

Daß aber die Reaktion III oder IV schon beim ersten Auftreten der geringsten Mengen Oxaminsäure von der Reaktion I oder II einsetzen muß, erhellt schon aus den Versuchen aus früheren Arbeiten (siehe oben). Es ist ja auch kein Grund vorhanden, warum erst von einer bestimmten Konzentra-

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 3267.

tion des verseifenden Agens an die Oxaminsäuren angegriffen werden sollten, um so mehr da beim ersten Auftreten der abgespaltenen Oxaminsäure noch reichlich Kalilauge vorhanden ist und, wie es sich zeigte, die Verseifung I, II bei der von mir angewandten Verdünnung keineswegs rasch, sondern erst im Verlauf einiger Stunden bei Kochhitze vor sich geht.

Wie weit also diese Reaktionen nach einer gewissen Zeit vorgeschritten sind, hängt nur von zwei Umständen ab: der Reaktionsgeschwindigkeit der Prozesse I bis IV und dem mechanischen Widerstand der ursprünglichen Verbindung, der sich in dem Grade ihrer Löslichkeit in der Verseifungsflüssigkeit, nicht zum geringsten auch durch die Verteilung, in der sie in die Flüssigkeit gebracht wird äußert. Denn es ist klar, daß ein ungenügend verteilter Körper, in die alkoholische Kalilauge gebracht (die Löslichkeit aller dieser Verbindungen ist ja für Alkohol eine recht geringe), längere Zeit zur völligen Verseifung brauchen wird und daher Kalilauge höherer Konzentration länger auf die primären Spaltprodukte einwirken kann, was das Fortschreiten der Reaktion III oder IV begünstigen wird.

Daraus ergibt sich schon, daß, abgesehen vom ersten Grunde, die hochsubstituierten Diaryloxamide, die sehr schwer lösliche Körper darstellen, zum größten Teile, wenn nicht ganz, in ihre einfachen Komponenten (Base, Oxalsäure) zerfallen werden, wie das auch bei den symmetrischen Polynitrooxaniliden und -oxtoluiden schon früher gefunden wurde (W. G. Mixter und F. O. Walther,<sup>1</sup> derselbe und F. Kleeberg,<sup>2</sup> A. G. Perkin<sup>3</sup>).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wieder bedingt durch den Charakter des Kernes *R* und *r*, somit läßt sich durch das Ergebnis der Verseifung der Einfluß eines Substituenten (z. B. CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Hal. u. a.) beleuchten. Es handelt sich also darum, festzustellen, ob und in welchem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit irgendeiner dieser Reaktionen praktisch so gering wird, daß man sagen kann, die Spaltung verläuft im wesentlichen

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.

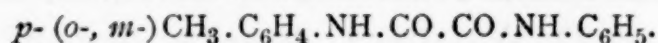


nach dieser oder jener Richtung; denn daß stets alle vier Prozesse, wenn auch in geringem Maße, stattfinden, ist wohl als sicher hinzustellen.

Um eine bestimmte Regel aufstellen zu können, ist die Herstellung und Spaltung noch vieler anderer solcher Diaryloxamide und ein Wechsel der Bedingungen bei den Verseifungen nötig, und ich ersuche, mir das Gebiet, an dem weitere Arbeiten im Gange sind, noch einige Zeit überlassen zu wollen.

J. Tafel<sup>1</sup> gab seinerzeit eine typische Reaktion der Säureanilide und deren Homologen mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat an, die später vielfach von anderen bestätigt und ergänzt wurde. Tafel fand, daß die Reaktion nur dann ausbleibe, wenn die Parastellung des Benzolkerns besetzt sei. Die Diaryloxamide geben als doppelte Säurearylamide diese Reaktion auch. Das bekannte symmetrische Ditolyloxamid mit beiden Methylgruppen in der Parastellung gibt die Reaktion nicht, wovon ich mich selbst überzeugt habe; ebenso bleibt sie bei dem von mir erhaltenen *p*-Jodphenyl-*p*-tolyloxamid aus, desgleichen beim *p*-Nitrophenyl-*o*-nitro-*p*-tolyloxamid, während Verbindungen, in denen nur eine Parastellung besetzt ist, wie beim *p*-Tolylphenyloxamid, durchwegs und deutlich die Reaktion zeigen. Die Ansicht Tafel's ist also im vollen Umfange zu bestätigen.

#### Darstellung von *p*-(*o*-, *m*-)Tolylphenyloxamid.



Als Ausgangsmaterial diene Oxanilsäureäthylester, der auf bekannte Weise durch mehrstündiges Kochen von Oxalsäurediäthylester und Anilin, Auslaugen der Reaktionsmasse mit warmem verdünnten Alkohol und Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser gewonnen wurde und nach dem Trocknen und Digerieren mit Petroläther (zur Entfernung unveränderten Oxaläthers und Anilins) ein kaum gefärbtes krystallinisches Pulver darstellte, das so direkt zu den Synthesen verwendet wurde.

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 412.



1. 5 g Oxanilsäureester wurden mit der berechneten Menge von reinem krystallisiertem *p*-Toluidin (2.77 g) in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen vermengt, ein kurzes Steigrohr aufgesetzt und im Paraffinbade allmählich erhitzt. Bei 150° (Bad) trat starke Alkoholentwicklung ein, der Alkohol konnte durch das entsprechend dimensionierte Rohr entweichen, während mitgerissene basische Dämpfe sich im Rohr kondensierten.

Die Temperatur des Bades wurde zwischen 150 bis 160° durch 2 Stunden erhalten, nach welcher Zeit die Gasentwicklung fast vollständig aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde die schwach braungefärbte Schmelze mit zirka 20 cm<sup>3</sup> Alkohol heiß digeriert, möglichst zerteilt, nach dem Erkalten filtriert, abgepreßt und getrocknet. Ausbeute 5 g (76% der theoretischen). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Eisessig und Trocknen bei 105° zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 204 bis 205° (konstant). Sie besteht aus plattigen, farblosen, glänzenden Krystallaggregaten.

2. 20 g Oxanilsäureester wurden mit einem beträchtlichen Überschusse von *p*-Toluidin wie oben im Kölbchen erhitzt, die Temperatur aber bis 190° gesteigert und so nach 1½ Stunden unter Erhaltung der gleichen Temperatur zum Erstarren gebracht. Nach 3½ Stunden wurde erkalten gelassen, die Schmelze gut zerkleinert, mit zirka 20 cm<sup>3</sup> Äther heiß digeriert, nach dem Abkühlen filtriert und mit wenig Äther gewaschen, nach zweimaliger Wiederholung dieser Reinigung bei 105° getrocknet. Ausbeute 20 g an vollständig weißem Rohprodukt (76% der theoretischen). Die Substanz stellte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen einen silberglänzenden Filz von langen, prismatischen Nadelchen (auch wenige plattige Aggregate kommen darunter vor) vom Schmelzpunkt 198 bis 199° (konstant) dar.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Chloroform, heißem Eisessig und Aceton.

G. Heller<sup>1</sup> hat ihren Schmelzpunkt bei 206° gefunden.

Das *p*-Tolylphenyloxamid zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bichromatlösung momentan eine

---

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 332, 267.

tief violettrote Färbung (Tafel'sche Reaktion), während G. Heller angibt, daß seine Substanz diese Reaktion nicht zeigt.

0·1408 g gaben 0·3631 g CO<sub>2</sub>, 0·0720 g H<sub>2</sub>O.

0·1419 g gaben 0·3674 g CO<sub>2</sub>, 0·0722 g H<sub>2</sub>O.

0·1792 g gaben 17·1 cm<sup>3</sup> N(11·5°, 747·5 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 70·83, H 5·55, N 11·03%; gef. C 70·34, 70·61, H 5·72, 5·69, N 11·27%.

Zur Darstellung der *o*-Verbindung wurden 5 g Oxanilsäureester mit 2·77 g frisch destillierten *o*-Toluidins in gleicher Weise wie bei der *p*-Verbindung erhitzt; die Reaktion setzt in bemerkbarer Weise erst bei 180° (Bad) ein. Es wurde weiter 2 Stunden bei 180 bis 190° erhitzt, die Schmelze nach dem Zerkleinern zunächst wie bei der *p*-Verbindung mit Alkohol gereinigt, schließlich, da noch starke Mißfärbung vorhanden war, ähnlich wie oben mit Äther gewaschen, worauf ein farbloses Rohprodukt, doch in viel geringerer Ausbeute als beim *p*-Körper erhalten wurde.

Ein zweitesmal wurden 10 g Oxanilsäureester mit 5·54 g *o*-Toluidins unter Anwendung eines längeren Steigrohres 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden bei 190 bis 200° erhitzt, die Schmelze bloß mit wenig Äther einigemal gereinigt und so eine Ausbeute von 6·3 g (47·8% der theoretischen, fast die doppelte als beim ersten Versuch) erhalten. Es wurde einmal aus Benzol-Eisessig, ein zweitesmal aus Benzol allein umkrystallisiert und bei 105° getrocknet. Unregelmäßige, kurze und lange, mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 176 bis 177°.

Die *o*-Verbindung ist im allgemeinen etwas leichter löslich als die *p*-Verbindung.

0·1428 g gaben 0·3715 g CO<sub>2</sub>, 0·0706 g H<sub>2</sub>O.

0·2038 g gaben 19·0 cm<sup>3</sup> N(12°, 758 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 70·83, H 5·55, N 11·03%; gef. C 70·96, H 5·53, N 11·14%.

Das *o*-Tolylphenyloxamid zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bichromatlösung eine tiefviolette Färbung, läßt sich also so vom Oxanilid nicht unterscheiden.

Zur Darstellung der *m*-Verbindung verwendete ich zuerst frisch destilliertes, technisches *m*-Toluidin; das erhaltene

*m*-Tolylphenyloxamid zeigte sich aber als unrein, sein Schmelzpunkt lag trotz wiederholtem Umkrystallisieren unscharf zwischen 168 bis 190°. Es lag also die Vermutung nahe, daß das *m*-Toluidin durch geringe Mengen der Isomeren verunreinigt sei, wodurch auch das Reaktionsprodukt die isomeren Tolylphenyloxamide enthalten konnte, die sich bei ihren so wenig differenten Eigenschaften nicht trennen lassen.

Daher ging ich vom reinen *m*-Toluidin (Kahlbaum) aus und erhitzte wie oben 5.54 g mit 10 g Oxanilsäureester im offenen Kölbchen bei 180° (Bad), bis beim Herabmindern der Temperatur auf 120° Erstarren eintrat. Der Schmelzkuchen wurde nach dem Erkalten zerrieben und gleich portionweise aus 60prozentigem Alkohol umkrystallisiert. So erhielt ich 9 g eines reinen Produktes, bestehend aus glänzenden, farblosen, langen, prismatischen Nadelchen vom Schmelzpunkt 168° (konstant). Durch Einengen der alkoholischen Mutterlaugen konnten noch 1.6 g eines weniger reinen Produktes erhalten werden. Im ganzen betrug daher die Ausbeute 10.6 g (80.5% der theoretischen).

Für die Löslichkeit der *m*-Verbindung gilt dasselbe wie bei der *o*-Verbindung. Ebenso ist die Tafel'sche Reaktion dieses *m*-Tolylphenyloxamids die gleiche wie beim *o*-Körper und beim Oxanilid (violett).

0.1485 g gaben 0.3849 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O.

0.3063 g gaben 29.4 cm<sup>3</sup> N (12°, 759 mm).

0.2756 g gaben 26.4 cm<sup>3</sup> N (12°, 760 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 70.83, H 5.55, N 11.03%; gef. C 70.69, H 5.49, N 11.49, 11.48%.

#### Verseifung von *p*-(*o*-, *m*-) Tolylphenyloxamid.

Zum Zwecke der Orientierung untersuchte ich zunächst das Verhalten von Oxanilid beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Zwei Versuche mit je 2 g Oxanilid, einmal mit der berechneten (1 Mol), ein zweites Mal mit der doppelten Menge alkoholischer Kalilauge bei gleichem, je zweistündigem Kochen am Rückflußkühler ergaben genau dieselben Resultate. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Ansäuern und Ausäthern hinterließ der Äther in beiden Fällen 0.8 g Oxanilsäure, die schon



in diesem Zustande den richtigen Schmelzpunkt von  $149^{\circ}$  zeigte. Daraus ließ sich schließen, daß die Reaktion III (siehe oben) eine Geschwindigkeit besitze, die auch durch einen bedeutenden Überschuß von Kali, aber bei gleicher Konzentration nicht wesentlich beschleunigt wird.

Wie die weiteren Versuche zeigen, geht bei den Tolyphenyloxamiden die Reaktion I und II zu gleicher Zeit vor sich. Versuche, quantitativ diese Spaltung zu verfolgen, beziehungsweise das Verhältnis der Intensität von I und II zu bestimmen, scheiterten an dem Umstande, daß eine einigermaßen quantitative Trennung der so nahestehenden Aryloxaminsäuren nicht gelingt.

Nach vielen Versuchen gelangte ich zu einer Methode, nach der es möglich erscheint zu konstatieren, ob nur die Reaktion I oder II oder ob beide zugleich verlaufen. Nach ihr habe ich dann auch bei allen anderen Verseifungen gearbeitet und sie sei daher hier kurz beschrieben. Abweichungen von diesem Verfahren in einzelnen Fällen sind stets eigens erwähnt.

Zur Verseifung verwendete ich eine frischbereitete alkoholischwässrige Kalilauge, wie sie im hiesigen Laboratorium für die Fettverseifungen gebraucht wird, von der  $1\text{ cm}^3$   $0.01905\text{ g}$  KOH enthält. Zum Messen der unverbrauchten Menge Kali benützte ich eine verdünnte Salzsäure, von der  $3.45\text{ cm}^3$   $1\text{ cm}^3$  meiner alkoholischen Kalilauge entsprachen.

In der Regel kochte ich mit einem geringen Überschuß alkoholischer Kalilauge und  $25\text{ cm}^3$  Alkohol je  $2\text{ g}$  Substanz 3 Stunden am Rückflußkühler. Die durch Ausäthern gewonnenen Rohsäuren löste ich in wenig heißem Wasser, kochte meist mit etwas Tierkohle, filtrierte und setzte zur heißen, etwas verdünnten Lösung der Säuren konzentrierte Silbernitratlösung zu; die ausgeschiedenen Silbersalze wurden dann durch Kochen in derselben, eventuell noch verdünnten Flüssigkeit wieder in Lösung gebracht, die Lösung heiß filtriert und nach dem vollständigen Erkalten die ausgeschiedenen Silbersalze, die fast immer rein weiß, krystallinisch sich abschieden, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die trockenen Silbersalze wurden dann auf ihren Silbergehalt geprüft.



Die Silbersalze aller Aryloxaminsäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Konnte ich auch aus der erhaltenen Silberzahl nicht auf die Quantität der einzelnen Säuren schließen, so erhielt ich dadurch im Verein mit dem qualitativen Befund an den Basen Aufschluß, ob praktisch nur eine Säure abgespalten wurde oder ob ein Gemisch beider vorliege; denn es ist anzunehmen, daß, wenn auch das Silbersalz der einen Spaltsäure leichter in Wasser löslich ist als das der anderen, unter den eingehaltenen Bedingungen stets auch ein Teil des leichter löslichen mit auskrystallisiert (zumal bei der angewandten starken Konzentration) und so die Silberzahl entsprechend drückt oder hebt.

*p*-Tolylyphenyloxamid. 1. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz,  $23.5 \text{ cm}^3$  ( $23.15 \text{ cm}^3$  ber.) alkoholischer Kalilauge und  $25 \text{ cm}^3$  Alkohol wurden 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit  $12 \text{ cm}^3$  Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen mit Wasser zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert. Die Säuren wurden nach Verdunsten des Äthers in die Silbersalze übergeführt (siehe oben) und diese nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  analysiert.

$0.1426 \text{ g}$  gaben  $0.0545 \text{ g}$  Ag.

Ber. für Tolyloxaminsäure ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NAg}$ )  $37.74\%$  Ag; ber. für Oxanilsäure ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{NAg}$ )  $39.68\%$  Ag; gef.  $38.20\%$  Ag.

Die Basen zeigten mit Chlorkalklösung intensive Anilinreaktion.

2. Um nachzuweisen, daß sicher keine einheitliche Säure vorliege, wurde 1 g Substanz in gleicher Weise wie oben gespalten, die aus dem Äther gewonnenen Säuren jedoch zuerst aus Wasser, dann zweimal aus Benzol umkrystallisiert, nach jedem Umkrystallisieren und Trocknen der Schmelzpunkt bestimmt:<sup>1</sup> Rohsäuren-Schmelzpunkt  $140$  bis  $150^\circ$ , einmal aus Benzol umkrystallisiert Schmelzpunkt  $142$  bis  $149^\circ$ , zweimal aus Benzol umkrystallisiert Schmelzpunkt  $138$  bis  $144^\circ$ . Es lag also keine einheitliche Substanz vor.

---

<sup>1</sup> Oxanilsäure schmilzt bei  $149^\circ$ , *p*-Tolyloxaminsäure nach Klinger (l. c.) bei  $168$  bis  $170^\circ$ .

Es sei bemerkt, daß dieser Befund nicht von abgespaltener Oxalsäure herrühren kann, da diese bei solchen Bedingungen nicht in den Äther geht und auch bei den Säuren nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Basen (flüssig) geben mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Salpetersäure eine blutrote Färbung.

3. Bei diesem Versuch wurden 3 g Substanz in gleicher Weise wie oben gespalten, die gewonnenen Basen (Anilinreaktion) durch fünfstündiges Kochen mit Eisessig acetyliert, nach dem Verjagen des Eisessigs (Rückstand 0.6 g) mit 2.4 g Eisessig gelöst, dann 48 g Wasser zugefügt. Beim Rühren krystallisierte momentan eine Acetylbase aus (Nachweis von *p*-Toluidin, Beilstein, II).

*o*-Tolylphenyloxamid. 2 g aus Benzol-Eisessig umkrystallisierter Substanz wurden mit 24 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann mit 17 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert.

Daraus läßt sich ersehen, daß bei der doppelten Konzentration schon nach kurzer Zeit die Hauptmenge (80% unter Annahme von bloß primären Reaktionen I [II]) gespalten ist. Es wurde nach dem Verdünnen zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Rohsäuren wurden wie oben in die Silbersalze übergeführt und diese einen Tag im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2250 g gaben 0.0863 g Ag.

Ber. für Tolyloxaminsäure 37.74% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag; gef. 38.35% Ag.

Die Basen zeigen starke Anilinreaktion und lassen nach Rosenstiehl deutlich *o*-Toluidin erkennen.

*m*-Tolylphenyloxamid. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 23.5 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert. Es wurde zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert.

Die Rohsäuren (oxalsäurefrei) wurden in beschriebener Weise in die Silbersalze übergeführt und diese im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2649 g gaben 0.1025 g Ag.

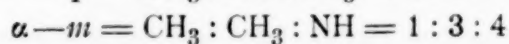
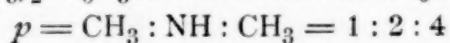
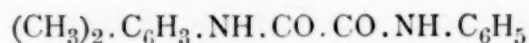
Ber. für Tolyloxaminsäure 37.74% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag;  
gef. 38.70% Ag, 38.60% Ag.

Der Basenrückstand des Äthers enthielt noch viel unverseifte Substanz. Daher wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf das halbe Volumen eingeeengt, die Lösung der salzsauren Salze heiß filtriert, mit Alkali versetzt und ausgeäthert. Mit Chlorkalklösung läßt sich Anilin nachweisen. Die Probe auf *m*-Toluidin nach Lorenz<sup>1</sup> zeigt schwach, aber deutlich das Vorhandensein dieser Base an (Blindversuche).

Oxanilsäure gibt in der hier durchgeführten Art nie saures Silbersalz, überhaupt ist ein solches bisher nicht beschrieben worden. Meine späteren Versuche zeigen auch, daß, wenn Oxanilsäure allein vorhanden war, das auf gleiche Weise erhaltene Silbersalz stets gut stimmende Zahlen lieferte (für das neutrale Salz).

Aus diesen Versuchen läßt sich mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß bei den drei isomeren Tolylphenyloxamiden 1. die Spaltung im Sinne der Reaktion I und II zugleich verläuft, also eine genügende Differenzierung der beiden Kerne durch eine eingetretene Methylgruppe nicht bewirkt wird, und 2. daß die Reaktionsgeschwindigkeit von III und IV eine sehr geringe im Verhältnis zu der von I und II ist.

#### Darstellung von *p*-( $\alpha$ -*m*-)Xylylphenyloxamid.



Zur Darstellung der *p*-Verbindung verwendete ich frisch destilliertes, bei 214° übergehendes *p*-Xylidin. 10 g Oxanilester und 6.7 g (6.3 g ber.) *p*-Xylidin wurden im Kölbchen offen

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 172, 180.



im Paraffinbad auf  $180^{\circ}$  (Bad) erhitzt, bis beim Herabmindern der Temperatur auf  $120^{\circ}$  völliges Erstarren der Masse eintrat, was erst nach einigen Stunden erreicht wurde.

Der harte Kuchen (14 g) wurde nach Möglichkeit zerkleinert und die Substanz direkt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So konnten 9 g einer ziemlich reinen, schwach gefärbten Substanz erhalten werden, die aus stark verfilzten Nadeln bestand. Beim Einengen der Mutterlaugen konnte nur mehr ganz mißfarbige Substanz erhalten werden, die verworfen wurde. Es mußte noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden, um ein nahezu farbloses Produkt erhalten zu können, das dann aus kleinen mikroskopischen Nadelchen besteht und scharf bei  $196$  bis  $197^{\circ}$  schmilzt. Die Löslichkeit ist ungefähr gleich der der Tolylyphenyloxamide.

Das *p*-Xylylphenyloxamid zeigt deutlich in violettbrauner Farbe die Tafel'sche Reaktion.

0.1368 g gaben 0.3591 g  $\text{CO}_2$ , 0.0731 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2835 g gaben  $25.4 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $12^{\circ}$ , 751 mm).

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  C 71.61, H 6.02, N 10.46%; gef. C 71.60, H 5.98, N 10.61%.

In ganz analoger Weise wurde auch das  $\alpha$ -*m*-Xylylphenyloxamid gewonnen, indem 10 g Oxanilester mit 6.7 g frischdestilliertem, bei  $212^{\circ}$  siedenden  $\alpha$ -*m*-Xylidin längere Zeit, bis zum Aufhören der Gasentwicklung, auf  $180^{\circ}$  im Paraffinbad erhitzt wurden.

Die Substanz verhält sich ganz analog der *p*-Verbindung und wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol zum konstanten Schmelzpunkt von  $200$  bis  $202^{\circ}$  gebracht. Sie stellt ebenfalls einen Filz mikroskopisch kleiner, farbloser Nadelchen dar und zeigt die Tafel'sche Reaktion in tief karminroter Farbe, ist also deutlich von der *p*-Verbindung zu unterscheiden. Es sei hierbei bemerkt, daß alle diese Farbenangaben für den ersten Moment der Reaktion gelten, da schon nach Sekunden ein Farbenwechsel in verschiedenster Art, auch je nach der Menge verwendeter Substanz und Bichromatlösung, vor sich geht, während die zuerst auftretende Farbe bei vielen Versuchen immer dieselbe ist.



0.1447 g gaben 0.3799 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

0.1752 g gaben 16.1 cm<sup>3</sup> N (14°, 752 mm).

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 71.61, H 6.02, N 10.46%; gef. C 71.61, H 5.85, N 10.82%.

### Verseifung von *p*-( $\alpha$ -*m*-)Xylylphenyloxamid.

*p*-Xylylphenyloxamid. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 22 cm<sup>3</sup> (ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 9 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert und nach dem Verdünnen mit Wasser zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Rohsäuren wurden in beschriebener Art in die Silbersalze übergeführt. Hierbei zeigte sich ein abweichendes Verhalten gegenüber den Rohsäuren bei den früheren Verseifungen. Beim Fällen der heißen Lösung der Säuren mit Silbernitrat war früher stets ein voluminöser Niederschlag entstanden, der durch Kochen unter Verdünnung nur sehr schwer ganz in Lösung zu bringen war. In diesem Falle aber verschwand die beim Eingießen der Silbernitratlösung entstandene Trübung sofort wieder. Beim Erkalten schied sich auch nur relativ wenig Silbersalz ab. Nach abermaligem Aufkochen in derselben Lösung und Wiedererkaltenlassen aber krystallisierte das Silbersalzgemenge in gewohnter Art und Menge aus. Es ist möglich, daß es sich hier um ein saures xylyloxaminsaures Silbersalz handelt (Silbersalze sind von dieser Säure bisher nicht beschrieben worden) und daß beim Wiederaufkochen dieses Salz in das neutrale übergeführt worden war (siehe auch Verseifung von *p*-Xylyl-*p*-tolylloxamid und von  $\phi$ -Cumylphenyloxamid).

0.1926 g (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet) gaben 0.0740 g Ag.

0.1981 g (bei 105° getrocknet) gaben 0.0760 g Ag.

Ber. für Xylyloxaminsäure (neutrales Salz) 35.97% Ag; (saures Salz) 21.88% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag; gef. 38.40, 38.40% Ag.

Die Basen wurden durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Vertreibung mit in den Äther gegangenen Alkohols, Filtrieren und Ausäthern nach dem Versetzen mit Alkali von unverseifter Substanz befreit. Mit Chlorkalklösung

tritt Anilinreaktion ein. Zum Nachweis von *p*-Xylidin wurden drei Filtrierpapierstreifen mit ätherischer *p*-Chlorchinonimidlösung getränkt, auf einem eine Lösung von reinem Anilin in Eisessig, am zweiten eine solche von reinem *p*-Xylidin in Eisessig aufgetupft; am dritten wurde die Lösung der Spaltbasen in Eisessig aufgetragen (Witt<sup>1</sup>). Nach einer Stunde verglichen, zeigte Anilin kaffeebraune, *p*-Xylidin grünschwärze, das Gemisch ebenfalls grünschwärze Flecken. Dieser Versuch zeigte bei öfterer Wiederholung stets dasselbe Resultat; *p*-Xylidin ist also in erheblicher Menge vorhanden.

*α-m*-Xylylphenyloxamid. 1. 2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 22 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 9·5 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, Säuren und Basen in gleicher Weise wie oben gewonnen und gereinigt, die Säuren in die Silbersalze übergeführt und diese im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3958 g gaben 0·1553 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; ber. für Xylyloxaminsäure 35·97% Ag; gef. 39·26% Ag. (Die *m*-Xylyloxaminsäure gibt mit Silbernitrat kein saures Salz, siehe J. Mauthner und W. Suida<sup>2</sup>.)

Diese Silberzahl würde fast auf Oxanilsäure als einzig vorhanden schließen lassen. Daß dem nicht so ist, zeigt die zweite Verseifung.

Die Basen geben starke Anilinreaktion; die Probe auf *α-m*-Xylidin mit Chlorchinonimidpapier ist nicht deutlich genug, um ein sicheres Urteil fällen zu können.

Die Anwesenheit von Anilin könnte ja auch ein Zeugnis der vor sich gegangenen Reaktion III (IV) (siehe allgemeiner Teil) geben.

Die Mutterlaugen der Silbersalze mit dem übrig gebliebenen Silbersalz wurden mit konzentrierter wässriger Natronlauge eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten ausgeäthert und im Äther Anilin nachgewiesen.

---

<sup>1</sup> Chemische Industrie, 1887, Nr. 1.

<sup>2</sup> L. c.

2. Neuerdings wurden 2 g mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und mit Alkohol wie oben verseift, auf gleiche Weise Basen und Säuren gewonnen, nur daß nach dem Ansäuern zur Verjagung des Alkohols eingedampft und dann erst ausgeäthert wurde, um schwerlösliche Xylyloxaminsäure möglichst mit Äther extrahieren zu können. Die Basen wurden mit Eisessig übergossen, wobei sich alsbald einige lange Nadeln ausschieden, die auf weiteren Zusatz von Eisessig nicht mehr in Lösung gingen (Blindprobe mit Anilin). Es läßt dies auf die Anwesenheit von  $\alpha$ -*m*-Xylydin schließen (Limpach<sup>1</sup>).

Die Rohsäuren wurden in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und erkalten gelassen. Es krystallisierte eine Substanz in glänzenden Nadeln aus. Sie wurde am Saugfilter gesammelt, getrocknet und schmolz dann unter Zersetzung bei 115° (die  $\alpha$ -*m*-Xylyloxaminsäure schmilzt nach J. Mauthner und W. Suida<sup>2</sup> bei 128 bis 129°).

Die  $\alpha$ -*m*-Xylyloxaminsäure ist schwerer in Wasser löslich als die Oxanilsäure. Die Krystallisation müßte also den Hauptteil dieser Säure enthalten und eine Analyse der Silbersalze dieser abgeschiedenen Säuren müßte ein entsprechend tieferes Resultat liefern als bei der ersten Verseifung, wo die gesamten Säuren in die Silbersalze übergeführt worden waren, falls  $\alpha$ -*m*-Xylyloxaminsäure überhaupt in wesentlicher Menge vorhanden sein sollte.

So wurden die abgeschiedenen Säuren in bekannter Art in die Silbersalze übergeführt.

0.1686 g gaben 0.0625 g Ag.

Ber. für Xylyloxaminsäure 35.97% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag;  
gef. 37.10% Ag.

Die Voraussetzung war also richtig und es läßt sich schließen, daß beim  $\alpha$ -*m*-Xylylphenyloxamid, ebenso wie bei der *p*-Verbindung die Spaltung gemäß der Reaktion I und II (siehe allgemeiner Teil) verläuft, eine deutliche Differenzierung also auch durch den Eintritt einer zweiten Methylgruppe in

---

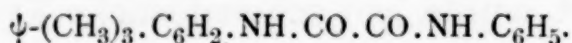
<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 20, 871.

<sup>2</sup> L. c.



den einen Kern nicht stattfindet. Die Reaktion III und IV tritt auch hier in den Hintergrund.

### Darstellung von $\psi$ -Cumylphenyloxamid



Als Ausgangsmaterial diente technisches krystallisiertes Cumidin, das über das salzsaure Salz gereinigt wurde und den richtigen Schmelzpunkt von  $63^\circ$  zeigte. 10 g Oxanilsäureester und 7.5 g (7 g ber.) Cumidin wurden offen im Kölbchen und Paraffinbad erhitzt. Schon bei  $120^\circ$  (Bad) tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Später wurde bis auf  $170^\circ$  (Bad) gesteigert, im ganzen 3 Stunden erhitzt. Der erkaltete Schmelzkuchen, der hier ziemlich weich und fettig ist, wurde zerkleinert und die Substanz dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigt dann den konstanten Schmelzpunkt 202 bis  $203^\circ$ ; einmal aus Alkohol und dann einmal aus Aceton umkrystallisiert, zeigt sie den Schmelzpunkt 215 bis  $217^\circ$ , der aber durch neuerliches Umkrystallisieren aus Alkohol wieder auf  $203^\circ$  (scharf) sinkt und sich weiterhin nicht mehr ändert. Die Verbindung besteht aus feinen, farblosen, glänzenden Nadeln und zeigt die Tafel'sche Reaktion in tief karminroter Farbe.

0.1425 g gaben 0.3764 g  $\text{CO}_2$ , 0.0790 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.3075 g gaben 25.6  $\text{cm}^3$  N ( $11^\circ$ , 757 mm).

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  C 72.30, H 6.43, N 9.94%; gef. C 72.04, H 6.20, N 9.97%.

### Verseifung von $\psi$ -Cumylphenyloxamid.

2 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz und 22  $\text{cm}^3$  alkoholischer Kalilauge (20.9  $\text{cm}^3$  ber.) wurden mit 25  $\text{cm}^3$  Alkohol  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 3  $\text{cm}^3$  Salzsäure (etwas mehr als die berechnete Menge Kali war also verbraucht worden) zurücktitriert. Es wurde zweimal aus alkalischer und zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert und auf übliche Weise Rohsäuren und Basen gewonnen. Der Basenanteil enthielt noch Unverseiftes, wurde daher, wie früher beschrieben, über die salzsauren Salze



gereinigt. Es zeigt dies schon, daß die Reaktion III oder IV in bemerkbarer Menge vor sich gegangen sei, da trotz dem völligen Verbrauch der berechneten Kalimenge noch unverseifte Substanz vorhanden war. Das Basenöl zeigt intensive Anilinreaktion, gibt aber mit einem Tropfen Salpetersäure und einigen Kubikzentimetern Wasser ein schwerlösliches Nitrat, was ja charakteristisch für das  $\phi$ -Cumidin ist.

Die Rohsäuren sind relativ schwer in heißem Wasser löslich, was allein schon für die Anwesenheit von  $\phi$ -Cumyloxaminsäure spricht. Ihre heiße klare Lösung wurde in einem Meßzylinder auf 100  $cm^3$  mit heißem Wasser verdünnt und in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde in üblicher Weise in die Silbersalze übergeführt, wobei sich dieselbe Erscheinung wiederholte wie bei den Silbersalzen der Spaltsäuren vom *p*-Xylylphenyloxamid. (Die Cumyloxaminsäure gibt nach J. Mauthner und W. Suida<sup>1</sup> mit Silbernitrat ein saures Silbersalz.) Die im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze gaben folgende Silberzahl:

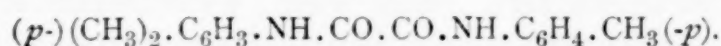
0.1683 g gaben 0.0484 g Ag.

Ber. für  $\phi$ -Cumyloxaminsäure (saures Salz) 20.70% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag; gef. 28.80% Ag.

Die zweite Hälfte der Säuren wurde mit konzentrierter wässriger Natronlauge durch kurzes Kochen gespalten, die Lösung ausgeäthert und im Ätherrückstand mit Chlorkalklösung Anilin nachgewiesen.

Es ist also auch Oxanilsäure vorhanden und die Spaltung beim  $\phi$ -Cumylphenyloxamid verläuft so wie bei den früheren Verbindungen nach beiden Seiten (Reaktion I und II).

### Darstellung von *p*-Xylyl-*p*-Tolyloxamid



Hierzu war die Herstellung von *p*-Tolyloxaminsäureester nötig. Ich gewann ihn analog wie den Oxanilsäureester durch Kochen von *p*-Toluidin mit Oxaläther, Auslaugen der Reaktions-

<sup>1</sup> L. c.

masse mit verdünntem Alkohol, aus dem Alkohol durch Fällern mit Wasser. Das Produkt wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, die so erhaltene fast farblose, aus langen, feinen Nadeln bestehende Substanz gleich weiter zur Synthese verwendet.

12 g *p*-Tolyloxaminsäureester wurden dann mit 7 g frisch destilliertem *p*-Xylidin im Kölbchen unter Verwendung eines Steigrohres im Paraffinbad erhitzt; bei 110° (Bad) trat lebhaftere Reaktion ein unter heftigem Stoßen, worauf vorsichtig auf 150° gesteigert wurde, bis die ganze Masse erstarrte (3½ Stunden). Das Rohprodukt wurde mit warmem Äther vom größten Teile der färbenden Verunreinigungen befreit, dann einmal aus Eisessig, weiters aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Ein kleiner Teil wurde schließlich bloß aus Alkohol umkrystallisiert und so klumpige Aggregate von winzigen Nadelchen (weiß und glanzlos) vom scharfen Schmelzpunkt 168° erhalten.

Die Substanz ist leicht löslich in kochendem Eisessig und heißem Benzol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Die Ausbeute war eine ziemlich schlechte.

Mit Schwefelsäure und Bichromat entsteht eine tief blutrote Färbung, die sofort in Braun umschlägt.

0.1634 g gaben 0.4340 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O.

0.2022 g gaben 17.4 cm<sup>3</sup> N (14°, 746 mm).

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 72.30, H 6.43, N 9.93%; gef. C 72.44, H 6.55, N 10.05%.

### Verseifung von *p*-Xylyl-*p*-tolyloxamid.

2 g einmal aus Eisessig umkrystallisierter Substanz wurden mit 21 cm<sup>3</sup> (20.9 cm<sup>3</sup> ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 13 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen mit Wasser zweimal aus alkalischer und zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Basen, die über das salzsaure Salz gereinigt worden waren, erstarrten auch nach eintägigem Stehen nicht, sowie aber zufällig der Stöpsel der Paratoluidinflasche geöffnet wurde, trat momentanes Erstarren ein (*p*-Toluidin). Die Probe auf

*p*-Chlorchinonimidpapier ließ aber deutlich auch *p*-Xylidin erkennen (Blindprobe).

Die Säuren wurden in gewohnter Weise in die Silbersalze übergeführt, diese getrocknet und analysiert.

0.1756 g gaben 0.0491 g Ag.

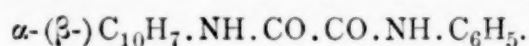
Ber. für Xylyloxaminsäure (saures Salz) 21.88% Ag; ber. für Tolyloxaminsäure 37.74% Ag; gef. 28.00% Ag.

Es mußte also auch hier ein saures Silbersalz der *p*-Xylyloxaminsäure vorliegen, wie ich bei der Spaltung des *p*-Xylylphenyloxamids die Vermutung ausgesprochen habe.

Die Mutterlaugen der Silbersalze wurden durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge gespalten und nach dem Ausäthern eine ölige Base erhalten, die bei Impfung mit *p*-Toluidin nicht erstarrte, aber deutlich die *p*-Xylidinreaktion auf *p*-Chlorchinonimidpapier zeigte.

Diese Befunde zeigen vereint auch bei dieser Verbindung das gleiche Verhalten an wie bei den früher beschriebenen.

### Darstellung von $\alpha$ -( $\beta$ -)Naphthylphenyloxamid



$\alpha$ -Verbindung. 10 g Oxanilsäureester wurden mit 8 g (7.41 g ber.) auf dem Wege über das salzsaure Salz gereinigtem  $\alpha$ -Naphthylamin bis 200° (Bad) im Paraffinbad erhitzt, bis nach einigen Stunden die Gasentwicklung aufhörte. Die Schmelze wurde mit kalter verdünnt wässrigalkoholischer Salzsäure gut durchgeknetet, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert aus Aceton in kurzen prismatischen Stäbchen, aus Alkohol in langen, fast farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bichromat gibt die Verbindung eine tiefbraune Färbung.

0.2147 g gaben 0.5855 g CO<sub>2</sub>, 0.0935 g H<sub>2</sub>O.

0.2245 g gaben 18.6 cm<sup>3</sup> N (11°, 750 mm).

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 74.45, H 4.87, N 9.66%; gef. C 74.37, H 4.87, N 9.83%.



**$\beta$ -Verbindung.** 8 g Oxanilsäureester wurden im Kölbchen mit 6.4 g (5.93 g ber.) krystallisiertem  $\beta$ -Naphthylamin im Paraffinbade 3 Stunden erhitzt; die Reaktion ist sehr träge, jedoch beginnt die Masse bald zu erstarren. Badtemperatur 190°. Die erkaltete Masse wurde in einer Reibschale mit verdünnter Salzsäure gut verrieben, dann mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die trockene Substanz ließ sich leicht pulverisieren, wurde aus siedendem Benzol umkrystallisiert und so 6.5 g eines hellfleischfarbigen Pulvers erhalten. Nach neuerlichem Umkrystallisieren aus Benzol stellt sie ein fast farbloses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar vom Schmelzpunkt 227° bis 228°. Das  $\beta$ -Naphthylphenyloxamid ist sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und gibt die Tafel'sche Reaktion in violettbrauner Farbe.

0.1398 g gaben 0.3818 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

0.2801 g gaben 22.5 cm<sup>3</sup> N (11°, 765 mm).

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 74.45, H 4.87, N 9.66%; gef. C 74.49, H 4.87, N 9.72%.

#### Verseifung von $\alpha$ -( $\beta$ -)Naphthylphenyloxamid.

**$\alpha$ -Naphthylphenyloxamid.** 3 g einmal aus Alkohol umkrystallisierter Substanz wurden mit 30.5 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 12 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen zweimal aus alkalischer, dann zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Basen wurden über das salzsaure Salz gereinigt und zeigten sowohl starke Anilinreaktion als mit Salzsäure und Eisenchlorid  $\alpha$ -Naphthylamin (tiefblaue Färbung) an (auch schon am Geruch erkennbar). Auch läßt sich leicht durch Diazotierung und Kuppelung mit *R*-Salz  $\alpha$ -Naphthylamin nachweisen (Anilin gibt einen feuerroten Farbstoff,  $\alpha$ -Naphthylamin einen dunkelkirschroten).

Die Säuren wurden in die Silbersalze übergeführt, diese über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.2135 g gaben 0.0795 g Ag.

Ber. für Naphthyloxaminsäure 33.51% Ag; ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag; gef. 37.25% Ag.



Die Silbersalzmutterlaugen wurden durch kurzes Kochen mit konzentrierter Natronlauge gespalten und nach dem Ausäthern die Spaltbasen als ein Gemisch von Anilin (Chlorkalkreaktion) und  $\alpha$ -Naphthylamin (*R*-Salzreaktion) identifiziert.

Das  $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid verhält sich also bei der Spaltung wie die rein aromatischen unsymmetrischen Oxamide, indem die Verseifung gemäß der Reaktion I und II zugleich verläuft.

$\beta$ -Naphthylphenyloxamid. 2 g einmal aus Benzol umkrystallisierter Substanz wurden mit 21 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit 4 cm<sup>3</sup> Salzsäure zurücktitriert, nach dem Verdünnen zweimal aus alkalischer und zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Base (krystallisiert) enthält keine Spur Anilin und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle den Schmelzpunkt 111° ( $\beta$ -Naphthylamin).

Die Säure wurde in gewohnter Weise in das Silbersalz übergeführt und dieses getrocknet (105°).

0.2095 g gaben 0.0824 g Ag.

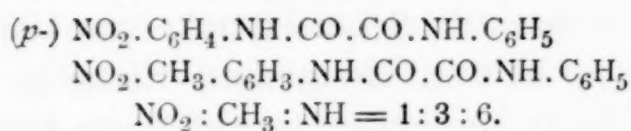
0.1729 g gaben 0.0680 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39.68 % Ag; gef. 39.35, 39.39 % Ag.

Abweichend von allen bisher beschriebenen Verbindungen geht die Spaltung beim  $\beta$ -Naphthylphenyloxamid glatt nach einer Seite vor sich.

Neuerdings zeigt  $\alpha$ -Naphthylamin seine nahe Verwandtschaft zu den Anilinhomologen, während  $\beta$ -Naphthylamin auch hier sich deutlich verschieden abhebt.

#### Darstellung von *p*-Nitrophenylphenyloxamid und *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid



*p*-Nitrophenylphenyloxamid. 10 g Oxanilsäureester und 8 g (7.15 g ber.) technisches gemahlenes *p*-Nitrilanilin reagierten erst bei 200° (Bad), bei 230° trat nach zirka 2 Stunden Erstarren ein.

15 g Oxanilsäureester und 11 g (10·72 g ber.) reines krystallisiertes *p*-Nitranilin reagierten schon stürmisch bei 180°; es wurde schließlich bis 230° gesteigert, bei welcher Temperatur nach zirka 2½ Stunden völliges Erstarren eintrat. Die stark verfärbte Masse wurde zunächst mit wenig Essigäther ausgekocht und nach dem Erkalten filtriert, durch welche Operation der Körper als ein hellgraubraunes Pulver (13 g) erhalten wurde.

Er ist schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Essigäther, heißem Eisessig, krystallisiert aus Essigäther in unregelmäßigen hellgrauen Nadeln, aus Eisessig in gut ausgebildeten Nadeln und schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 251 bis 252° (aus Essigäther).

Das *p*-Nitrophenylphenyloxamid<sup>1</sup> zeigt die Tafel'sche Reaktion in braunvioletter Farbe.

0·1760 g gaben 0·3810 g CO<sub>2</sub>, 0·0617 g H<sub>2</sub>O.

0·2349 g gaben 29·3 cm<sup>3</sup> N (15·5°, 754 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> C 58·92, H 3·89, N 14·75%; gef. C 59·04, H 3·92, N 14·65%.

*o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid. 10 g Oxanilsäureester und 8 g (7·88 g ber.) rotes krystallisiertes 3-Nitro-4-toluidin reagierten schon bei 120° heftig im Paraffinbade. Es wurde bis auf 200° (Bad) gesteigert und so erhalten, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die tiefdunkelrote Schmelze wurde zunächst mit wenig Äther ausgekocht und so nach Möglichkeit entfärbt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten eine nicht unerhebliche Menge der unveränderten Komponenten. Die Verbindung läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und besteht aus goldglänzenden, prächtig ausgebildeten Blättchen (vielle d'or). Sie zeigt schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 188 bis 190°, ist leicht löslich in heißem Essigäther, Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther und gibt die Tafel'sche Reaktion in tiefkarminroter Farbe.

<sup>1</sup> Die analoge *m*-Verbindung wurde von R. H. Pickard, C. Allen, W. Bowdler und W. Carter (l. c.) auf anderem Wege gewonnen.

0·1699 g gaben 0·3760 g CO<sub>2</sub>, 0·0680 g H<sub>2</sub>O.

0·2010 g gaben 24·0 cm<sup>3</sup> N (16°, 752 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> C 60·17, H 4·38, N 14·05%; gef. C 60·35, H 4·48, N 13·96%.

### Verseifung der Nitrokörper.

*p*-Nitrophenylphenyloxamid. 2 g einmal aus Essigäther umkrystallisierter Substanz wurden mit 21 cm<sup>3</sup> (20·6 cm<sup>3</sup> ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Freies Alkali war nicht mehr nachzuweisen. Beim Versetzen mit Alkali und Ausäthern schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, der, gesammelt und geprüft, sich als in reinem Wasser löslich zeigte, welcher Lösung man neuerdings Base und Säure durch Äther entziehen konnte; es dürfte dies wohl ein Nitranilinsalz der Oxanilsäure gewesen sein. Aus der Hauptmenge wurde durch zweimaliges Ausäthern aus alkalischer Lösung eine feste krystallinische Base gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 147° zeigte, sich also als *p*-Nitranilin erwies. Anilin konnte nirgends nachgewiesen werden.

Durch zweimaliges Ausschütteln aus saurer Lösung wurde eine farblose Säure erhalten, die nach dem üblichen Reinigen in das Silbersalz übergeführt wurde und sich nach der Analyse als Oxanilsäure erwies.

0·2089 g gaben 0·0829 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39·68% Ag; gef. 39·75% Ag.

Ein gleiches Resultat zeigte auch die Verseifung von *o*-Nitro-*p*-totylphenyloxamid. 2 g aus Alkohol umkrystallisierter Substanz, mit 20 cm<sup>3</sup> (19·84 cm<sup>3</sup> ber.) alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, zeigten auch kein freies Alkali mehr.

Die auf übliche Weise gewonnene Base war anilinfrei und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 116° (3-Nitro-4-toluidin).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird von Beilstein, Kuhlberg, Lieb. Ann., 155, 23, mit 114°, von Schraube, Romig, Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, 579, mit 116 bis 117° angegeben.



Die Säure ließ sich durch Reinigung und Überführung in ihr Silbersalz als Oxanilsäure identifizieren.

0.2493 g gaben 0.0980 g Ag.

Ber. für Oxanilsäure 39.68% Ag; gef. 39.35% Ag.

In diesen beiden Fällen geht die Spaltung nur gemäß der Reaktion I (allgemeiner Teil) vor sich; die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist gegenüber der der anderen Reaktionen eine so große, daß alles Alkali hierfür verbraucht wird, zumal sich in der Verseifungsflüssigkeit keine Spur von Oxalsäure finden ließ, also auch die Reaktion III praktisch als nicht vor sich gegangen angesehen werden kann.

#### Nitrierung von *p*-Tolylphenyloxamid.

Der Versuch, eine Nitrierung durch Lösen von *p*-Tolylphenyloxamid in heißem Eisessig und Zufügen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure herbeizuführen, ergab kein positives Resultat; ich konnte stets nur unverändertes Ausgangsmaterial wiederfinden.

Ich ging nun auf dieselbe Weise vor, wie W. G. Mixter und F. O. Walther<sup>1</sup> aus Oxanilid das *p*-Dinitrooxanilid hergestellt hatten, indem ich 2 g reinen *p*-Tolylphenyloxamids in 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $D = 1.4$ ) eintrug und unter gutem Schütteln eine Viertelstunde am Wasserbad erwärmte. Unter lebhafter Entwicklung roter Dämpfe erstarrte die ganze Masse zu einem voluminösen hellgelben Brei, der in kaltes Wasser eingegossen, durchgerührt, abgesaugt und mit Wasser wiederholt gewaschen wurde (lufttrocken 2.9 g).

Schon die Löslichkeitsverhältnisse des Produktes zeigten das Vorhandensein zweier verschieden löslicher Substanzen an.

In gleicher Weise wurden 15 g *p*-Tolylphenyloxamid nitriert (Ausbeute 17 g bei 105° getrockneter Substanz).

8 g des getrockneten Rohproduktes wurden dreimal mit je 300 cm<sup>3</sup> Essigäther ausgekocht. Aus den Auszügen schied sich beim Erkalten eine Substanz in hellgelben Flocken ab. Gesammelt und getrocknet zeigte sie ganz unscharfe Schmelz-

<sup>1</sup> L. c.



punkte zwischen 250 bis 270°; sie scheint ein Gemisch zu sein und wurde vorläufig nicht weiter untersucht. Die klaren, stark gelb gefärbten Essigätherlösungen wurden durch Einengen wiederholt zur Krystallisation gebracht, die erste Krystallausscheidung beiseite gegeben, die späteren vereint gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Diese letztere Verbindung, die sich durch die Analyse als Mononitro-*p*-Tolylphenyloxamid erwies, krystallisiert aus Alkohol in zitronengelben, schön ausgebildeten, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 182 bis 183°, aus Essigäther in ähnlichen, jedoch abgerundeten und länger gestreckten Formen; sie löst sich leicht in Chloroform, Benzol, schwerer in Essigäther und Alkohol und zeigt die Tafel'sche Reaktion mit tiefkarminroter Farbe.

0.1718 g gaben 0.3805 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

0.1656 g gaben 20.3 cm<sup>3</sup> N (16.5°, 749 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> C 60.17, H 4.38, N 14.05%; gef. C 60.40, H 4.46, N 14.25%.

Der beim Auskochen mit Essigäther hinterbliebene unlösliche Rückstand wurde aus siedendem Chloroform umkrystallisiert und so eine Substanz in langen feinen Nadeln von Farbe und Glanz des Pyrits erhalten. Die Verbindung ist bei 280° noch nicht geschmolzen, ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, kochendem Essigäther; in Gegenwart des Mononitrokörpers aber geht sie in beträchtlicher Menge in die Essigätherlösung. Nach der Analyse erweist sie sich als ein Dinitro-*p*-tolylphenyloxamid.

0.1391 g gaben 0.2662 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O.

0.2125 g gaben 29.5 cm<sup>3</sup> N (16.5°, 752 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> C 52.30, H 3.52, N 16.29%; gef. C 52.20, H 3.85, N 16.20%.

Bezeichnend für diesen Körper ist, daß er keine Tafel'sche Reaktion gibt. Es ist also schon daraus zu schließen, daß in beiden Kernen die *p*-Stellung besetzt sei.

#### **Verseifung und Konstitutionsermittlung der beiden Nietrie- rungsprodukte.**

Mononitrokörper. 2 g aus den Essigätherauszügen gewonnener Substanz wurden mit 20 cm<sup>3</sup> (19.5 cm<sup>3</sup> ber.)

alkoholischer Kalilauge und  $25\text{ cm}^3$  Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht (kein freies Alkali mehr), dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, durch Einengen der Alkohol verjagt und zweimal aus alkalischer, zweimal aus saurer Lösung ausgeäthert.

Die Base, orangerot, fest, anilinfrei, zeigt, aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt  $114^\circ$  und ist daher und auch dem Aussehen nach 3-Nitro-4-toluidin.

Die Säure wurde in üblicher Weise in das Silbersalz übergeführt und ist nach dem Analysenergebnis Oxanilsäure.

$0.1373\text{ g}$  gaben  $0.0538\text{ g}$  Ag.

$0.1326\text{ g}$  gaben  $0.0521\text{ g}$  Ag.

Ber. für Oxanilsäure  $39.68\%$  Ag; gef.  $39.30$ ,  $39.50\%$  Ag (ber. für Tolyloxaminsäure  $37.74\%$  Ag).

Es ist also kein Zweifel, daß hier ein *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid  $(\text{NO}_2).(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{NO}_2:\text{CH}_3:\text{NH}=1:3:6$ ) vorliegt und daß der Körper trotz abweichendem Schmelzpunkt ( $182$  bis  $183^\circ$ ) mit dem aus Oxanilester und 3-Nitro-4-toluidin gewonnenen Produkte (Schmelzpunkt  $188$  bis  $190^\circ$ ) identisch sei. Die Differenz in der Farbe (zitronengelb, vieille d'or) und im Schmelzpunkt läßt es als wahrscheinlich hinstellen, daß beim einen oder anderen eine Spur einer Verunreinigung (vielleicht eines Isomeren) hartnäckig anhaftet und so den geringen, doch merkbaren Unterschied in Farbe und Schmelzpunkt verursacht.

Reaktion, Krystallgehalt, Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten bei der Spaltung stimmen vollständig überein.

Dinitrokörper.  $2\text{ g}$  des beim Auskochen mit Essigäther zurückbleibenden Rückstandes wurden mit  $17.2\text{ cm}^3$  ( $17.1\text{ cm}^3$  ber.) alkoholischer Kalilauge und  $25\text{ cm}^3$  Alkohol 4 Stunden (da Lösung nur sehr langsam eintrat) am Rückflußkühler gekocht.

Nach dieser Zeit war kein freies Alkali mehr nachzuweisen, trotzdem ein großer Teil unangegriffener, ungelöster Substanz als Bodensatz zurückblieb. Es wurde zunächst aus alkalischer, dann aus saurer Lösung wiederholt ausgeäthert. Der Ätherauszug aus der sauren Lösung hinterließ beim Verdunsten des

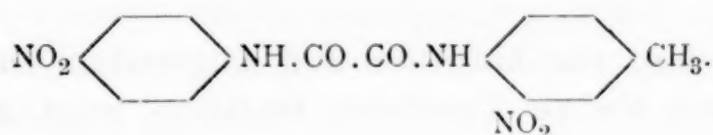
Äthers nur einen unfaßbaren, aus wenigen gelblichen Flocken bestehenden Rückstand, der, mit heißem Wasser gelöst, mit Silbernitrat einen geringen, flockigen, gelben Niederschlag gab, also wahrscheinlich eine Spur einer Nitroaryloxaminsäure darstellte.

Die Basen, orangegelb, fest, anilinfrei, gaben beim Umkrystallisieren einer Probe aus Wasser eine Ausscheidung von orangeroten Blättchen und gelben Nadeln. Hier lag also ein Gemisch vor. Zur Trennung wurde die gesamte Menge in heißem Wasser aufgenommen und im Dampfstrom destilliert. Die Flüssigkeit wurde allmählich lichter und in der Vorlage und im Kühler schieden sich reichlich orangerote Blättchen ab. Nach 2 Stunden führte der Wasserdampf nichts mehr mit sich. Die Substanz in der Vorlage wurde gesammelt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  (3-Nitro-4-toluidin).

Die im Destillierkölbchen zurückgebliebene hellgelbe Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation eingeengt; die abgeschiedenen gelben Nadeln, zweimal aus Wasser umkrystallisiert, zeigten den Schmelzpunkt  $146$  bis  $147^{\circ}$ . Von den hier in Betracht kommenden drei Nitranilinen und zwei Nitrotoluidinen ist *p*-Nitranilin die einzige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Verbindung; es ist also kein Zweifel, daß hier *p*-Nitranilin vorliegt.

Die Verseifungsflüssigkeit gibt mit Chlorcalciumlösung und Ammoniak sofort eine starke (in Essigsäure unlösliche) Fällung von oxalsaurem Kalk.

Aus diesen Befunden folgt für den Dinitrokörper die Konstitution:



Tatsächlich sind beide *p*-Stellungen besetzt, was das Ausbleiben der Farbreaktion mit Schwefelsäure-Bichromat erklärt.

Hier erscheint die Verseifungsreaktion III oder IV mit so bedeutender Reaktionsgeschwindigkeit, daß entstandene Aryloxaminsäure von der Reaktion I oder II sofort weiter gespalten



wird, weshalb mit der berechneten Menge Kali nur die Hälfte des Diaryloxamids verseift werden kann.

### Jodierung von *p*-Tolyphenyloxamid.

Das Verfahren, wie es J. O. Dyer und W. E. Mixer<sup>1</sup> für die Jodierung des Oxanilids angegeben hatten, mußte sich wohl auch hier anwenden lassen.

2 g *p*-Tolyphenyloxamids wurden in 60 cm<sup>3</sup> kochendem Eisessig gelöst, dann 2.5 g Jod und 5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $D = 1.4$ ) zugefügt, worauf sich sofort ein starker, gefärbter Niederschlag ausschied, der nach dem Erkalten abgesaugt, zuerst mit kaltem Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen wurde: schwachgelbe, amorphe Masse. Aus den Mutterlaugen konnte durch Verdünnen mit Wasser noch ein kleiner Teil der Verbindung gewonnen werden. Gesamte Ausbeute 3 g.

Ein zweites Mal wurden aus 6 g *p*-Tolyphenyloxamid, 6.5 g Jod und 15 cm<sup>3</sup> Salpetersäure 8 g Jodierungsprodukt gewonnen.

Die Substanz ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, am leichtesten löst sie sich in siedendem Anilin, woraus sie sich umkrystallisieren läßt und nach dem Waschen mit Äther, verdünnter Salzsäure, schließlich mit Alkohol vollkommen farblose, mikroskopische Schüppchen darstellt, die bei 280° noch nicht schmelzen.

0.2424 g gaben 0.1529 g AgJ.

Ber. für  $C_{15}H_{13}O_2N_2J$  J 33.40%; ber. für  $C_{15}H_{12}O_2N_2J_2$  J 50.17%; gef. J 34.09%.

Es ist also nur ein Atom Jod eingetreten. Daß die Verbindung auch keine Tafel'sche Reaktion zeigt, stellt es im Verein mit der Tatsache, daß auch die Jodierung von *p*-Toluidin auf dem gewöhnlichen Wege nicht gelingt, als wahrscheinlich hin, daß das Jod in den Anilinkern, und zwar in die *p*-Stellung getreten ist.

---

<sup>1</sup> L. c.



### Verseifung und Konstitutionsermittlung des Jodierungsproduktes.

2.3 g des Rohproduktes wurden mit einer ungenügenden Menge, 13.5 cm<sup>3</sup>, alkoholischer Kalilauge und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit konnte noch entsprechend 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure freies Alkali nachgewiesen werden. In üblicher Weise wurde Base und Säure gewonnen, wobei sich dieselbe Erscheinung beim Ausäthern zeigte wie bei der Verseifung des *p*-Nitrophenylphenyloxamids (voluminöse Ausscheidung, die mit reinem Wasser größtenteils in Lösung geht).

Die Base, bestehend aus etwas verfärbten Nadeln, ist anilinfrei und wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit Platinchloridlösung versetzt, worauf sich alsbald dunkelgoldglänzende Schüppchen eines Doppelsalzes abzuscheiden begannen. Nach 12 Stunden wurde das Doppelsalz gesammelt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Ätzkalk und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und analysiert.

0.1523 g gaben 0.0346 g Pt.

Ber. für (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.J.NH<sub>2</sub> HCl)<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub> 23.00% Pt; gef. 22.72% Pt.

Die Base gibt, diazotiert mit *R*-Salz, einen sehr dunkelroten Farbstoff (während *p*-Toluidin und Anilin einen feuerroten liefern).

In der Verseifungsflüssigkeit läßt sich in geringer Menge Oxalsäure, nicht so aber bei der aus dem Äther gewonnenen Säure nachweisen.

Die ausgeätherte Säure läßt sich durch Überführung in das Silbersalz, dessen Analyse und Spaltung als *p*-Tolyloxaminsäure erkennen.

0.1305 g gaben 0.0495 g Ag.

Ber. für *p*-Tolyloxaminsäure 37.74% Ag; gef. 37.90% Ag.

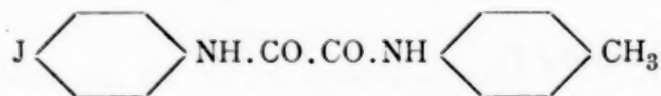
Das Silbersalz wurde durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge gespalten. Mit Äther ließ sich eine Base entziehen, die nach kurzer Zeit vollständig zu weißen Schüppchen erstarrte und halogenfrei war (*p*-Toluidin).

Bei einem zweiten Spaltungsversuch mit 4 g Jod-*p*-tolylphenyloxamid,  $30.2 \text{ cm}^3$  ( $30.97 \text{ cm}^3$  ber.) alkoholischer Kalilauge und  $25 \text{ cm}^3$  Alkohol konnte nach dreistündigem Kochen noch entsprechend  $14 \text{ cm}^3$  Salzsäure freies Alkali nachgewiesen werden.

Base und Säure wurden auf dieselbe Art wie oben gewonnen.

Die Base wurde, da ein direktes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu keinem guten Resultate führte, über das salzsaure Salz, das in schönen Blättern krystallisiert, gereinigt, dann noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sie zeigte dann den scharfen Schmelzpunkt von  $62$  bis  $63^\circ$  und ist daher *p*-Jodanilin (*o*-Jodanilin schmilzt bei  $56.5^\circ$ , die *m*-Verbindung bei  $25^\circ$ ). Die qualitativen Befunde an der Säure waren dieselben wie beim ersten Versuch.

Danach kommt der Verbindung die Konstitution eines *p*-Jodphenyl-*p*-tolylloxamids,



zu. Die nachgewiesene Oxalsäure stammt wahrscheinlich von primär entstandener *p*-Jodphenyloxaminsäure her. Das dabei notwendigerweise in geringer Menge entstandene *p*-Toluidin entzieht sich begreiflicherweise der Beobachtung.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammen, so läßt sich folgendes hervorheben:

1. Nach der gewählten Methode lassen sich unsymmetrische Diaryloxamide von beliebiger Zusammensetzung relativ leicht darstellen. Ihr Verhalten korrespondiert im allgemeinen ganz mit dem der entsprechenden symmetrischen Verbindungen.

2. Die von Tafel zuerst beobachtete Reaktion auf Säurearylamide läßt sich im vollen Umfange seiner ausgesprochenen Ansichten auch auf die unsymmetrischen Diaryloxamide anwenden.

3. Substitution führt, soviel sich aus den wenigen Versuchen schließen läßt, bei den unsymmetrischen Diaryloxamiden meist zu niedrigeren Derivaten als bei den um eine Methylgruppe ärmeren symmetrischen Verbindungen.

4. Die Spaltungsreaktion I (II) oder I und II (siehe allgemeinen Teil der Abhandlung) geht bei Anwendung von stark verdünnter alkoholischer Kalilauge unter den gegebenen Bedingungen bei den untersuchten, unsymmetrischen Diaryloxamiden stets vor sich; und zwar wird dort nur eine von beiden Reaktionen bevorzugt, wo der basische Charakter der einen  $\text{—NH—}$  Gruppe gegenüber dem der anderen durch den Rest  $\text{—R}$  so stark abgeschwächt wird, daß die Reaktion  $\text{—CO.NH—R} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{—COOH} + \text{NH}_2\text{—R}$  an dieser Stelle eine weitaus bedeutendere Geschwindigkeit erlangt als an der zweiten  $\text{—NH—}$  Gruppe, wodurch praktisch nur eine einseitige Spaltung des Diaryloxamids erfolgt. Es spalten derart einseitig:

$\beta$ -Naphthylphenyloxamid,  
*o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid,  
*p*-Nitrophenylphenyloxamid,  
 (*p*-Jodphenyl-*p*-tolylloxamid) (siehe auch im Punkt 5).

Es spalten beiderseitig:

*o*-(*m*-, *p*-) Tolyphenyloxamid,  
*p*-( $\alpha$ -*m*-) Xylylphenyloxamid,  
*p*-Xylyl-*p*-tolylloxamid,  
 $\psi$ -Cumylphenyloxamid,  
 $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid.

Bei diesen letzten Verbindungen wird die Spaltungsintensität auf beiden Seiten gewiß eine verschiedene sein, jedoch fehlen bisher die Mittel, diesen Vorgang einwandfrei, quantitativ zu verfolgen.

5. Die Spaltungsreaktion III oder IV tritt nur dann mehr oder minder in den Vordergrund, wenn bei den primären Reaktionen I (II) Aryloxaminsäuren entstehen, an denen wieder die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{—CO.NH—r} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{—COOH} + \text{NH}_2\text{—r}$  (Verseifungsreaktion III [IV]) eine so bedeutende wird, daß sie mit der zugleich fortschreitenden Reaktion I (II)

oder I und II Schritt hält und daher die eine der beiden entstandenen Aryloxaminsäuren (beim *p*-Jodphenyl-*p*-tolyloxamid die *p*-Jodphenyloxaminsäure) oder beide (beim *p*-Nitrophenyl-*o*-nitro-*p*-tolyloxamid die *p*-Nitrophenyloxaminsäure und die *o*-Nitro-*p*-tolyloxaminsäure) sofort wieder vernichtet.

Bei diesem letztgenannten Diaryloxamid könnte die primäre Spaltung auch nur einseitig erfolgt sein. Da aber der Nitrophenyl- vom Nitrotolylrest sich nur durch die Methylgruppe unterscheidet, dürfte nach den Erfahrungen an den Tolyphenyloxamiden das nicht zur genügenden Differenzierung hinreichen, daß nur eine der primären Reaktionen stattfinden sollte. Immerhin wäre ja das Endresultat dasselbe.

Daß hier auch der mechanische Widerstand der schweren Löslichkeit mitspielt, läßt sich wohl vermuten, aber weder qualitativ noch quantitativ nachweisen.

---

Diese Untersuchungen nur nach einer Richtung hin zu vervollständigen, erübrigt die Darstellung solcher Verbindungen, in denen ein Kern durch den Besitz einer COOH-, OH-, SO<sub>3</sub>H-, NH<sub>2</sub>-Gruppe von dem anderen differenziert ist, welche Arbeit bereits im Gange ist.

---

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem väterlichen Freund und Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für die zahlreichen Ratschläge auszusprechen.



## Zur Chemie der höheren Pilze.

V. Mitteilung: Über den Maisbrand (*Ustilago Maydis* Tulasne)

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Im Anschluß an meine früheren Arbeiten über die chemische Zusammensetzung parasitischer Pilze habe ich nunmehr den Maisbrand einer genaueren Untersuchung unterworfen. Dieser Pilz steht den früher untersuchten Arten (Polyporeen) systematisch ziemlich ferne und die Kenntnis seiner chemischen Beschaffenheit scheint daher geeignet zu sein, die Beantwortung der Frage näherzurücken, ob und inwiefern bei den parasitischen Pilzen der Verschiedenheit in der Organisation (der systematischen Stellung) eine Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung entspricht.

Das Material wurde im September (zur Zeit der Sporenreife) in Frohnleiten (Steiermark) gesammelt, die Beulen und Auswüchse sorgfältig von den gesunden Gewebeteilen der Maispflanze befreit und sodann an der Luft getrocknet. Hierauf wurde das Material gröblich zerkleinert und durch ein feines Sieb geschüttet, um das Sporenpulver von dem degenerierten Gewebe zu trennen. Das erstere beträgt dem Gewichte nach drei- bis viermal soviel wie das letztere. Sporen und degeneriertes Gewebe wurden separat verarbeitet, und zwar wurde das Hauptgewicht auf die Untersuchung des Sporenpulvers gelegt, da man nur bei diesem sicher ist, wirklich bloß Pilzmaterial zu untersuchen, während in dem wenn auch sehr veränderten, vom Mycel durchsetzten Gewebe der Maispflanze das Vorhandensein von Stoffen, welche aus dieser und nicht

aus den Pilzhypen stammen, zum mindesten nicht ausgeschlossen ist.

Über die chemischen Bestandteile des Maisbrandes liegt bereits eine Arbeit von Rademaker und Fischer<sup>1</sup> vor.

Die beiden Autoren fanden folgende Stoffe: eine krystallisierbare Base, welche in ihren Eigenschaften den Basen des Mutterkorns ähnlich zu sein scheint und Ustilagin genannt wurde, eine zweite amorphe Base und Trimethylamin, ferner eine in Nadeln krystallisierende Säure, die als Sklerotinsäure bezeichnet wurde, fettes Öl, Wachs, Harz, Chlorophyll, Zucker (nicht näher charakterisiert), Pektinstoffe, Extraktstoffe und Salze. Analysen des Ustilagins und der Sklerotinsäure liegen nicht vor. Sporen und Gewebe wurden, wie es scheint, zusammen verarbeitet. Leider war mir die Originalabhandlung nicht zugänglich. Die in dem zitierten Referat für die Mengen der einzelnen Stoffe angegebenen Prozentzahlen sind größtenteils unrichtig, und zwar viel zu hoch.

Im ganzen habe ich etwa 10 kg der Pilzwucherungen (lufttrocken gewogen) verarbeitet, welche zu ungefähr gleichen Teilen 1907 und 1909 gesammelt worden waren. Fast die ganze Untersuchung ist zweimal ausgeführt worden.

### I. Mineralstoffe.

Das lufttrockene Sporenpulver enthält im Mittel von drei Bestimmungen 10·86% Wasser, und 4·14% Asche (auf Trockensubstanz gerechnet 4·64%).<sup>2</sup> Die Asche ist sehr hygroskopisch und zeigt folgende Zusammensetzung:

K <sub>2</sub> O .....	55·02%	SO <sub>3</sub> .....	4·49%
Na <sub>2</sub> O .....	0·40	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	17·96
MgO .....	3·90	SiO <sub>2</sub> .....	4·44
CaO .....	1·74	Freier C .....	0·05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1·04	CO <sub>2</sub> und Verlust ....	6·63
Cl .....	4·33		

Die gefundenen Werte bieten nichts Auffallendes dar und liegen den Zahlen nahe, die man bei der Analyse verschiedener anderer Pilzaschen erhalten hat. Im wässrigen Auszug des Sporenpulvers findet man sehr viel K, sämtliches Cl, reichliche

<sup>1</sup> Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereines, 25, p. 419 (1887).

<sup>2</sup> Parsons (Pharmaz. Journal 1882, p. 810) fand 5·47% Asche.

Mengen von  $P_2O_5$ , hingegen nur sehr wenig Ca und Mg und nur Spuren von  $SO_3$ . Daraus folgt, daß das Kalium in den Sporen teils als (saures) Phosphat, teils als Chlorid (siehe p. 627) sowie in Form organisch-saurer Salze vorliegt. Ca und Mg dürften zum Teil wohl auch als saure Phosphate vorhanden sein, zum Teil in Form unlöslicher organischer Verbindungen.

## II. Petrolätherauszug.

Die lufttrockenen Sporen enthalten etwa 1·4% ihres Gewichtes an Stoffen, welche in Petroläther löslich sind. Das degenerierte Gewebe ist reicher an solchen Körpern. Da die Sporen infolge ihrer derben Membranen schwer extrahierbar sind, müssen sie vor der Extraktion getrocknet werden oder man zieht mit ätherhaltigem Alkohol aus, verdampft das Lösungsmittel und schüttelt den Rückstand mit Petroläther aus. Dieser Petrolätherextrakt ist dunkel gefärbt, das Rohfett aus den Sporen mehr rotbraun als dasjenige aus dem Gewebe; es zeigt in beiden Fällen einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ist dickflüssig, wird aber auch bei 0° noch nicht fest, sondern bloß salbenartig. Nach längerem Stehen zeigt sich eine mikrokristallinische Ausscheidung, herrührend von ergosterinartigen Stoffen, welche in dem Gewebeöl reichlicher vorhanden sind wie im Sporenöl. Stets zeigt sich ein beträchtlicher Gehalt an harzigen, unverseifbaren Stoffen. Die folgende Tabelle enthält einige analytische Daten zur Charakterisierung des Rohfettes. Alle Werte wurden doppelt bestimmt.

	Sporenöl (1907)		Sporenöl (1909)		Gewebeöl (1909)	
	Rohfett	auf Reinfett berechnet	Rohfett	auf Reinfett berechnet	Rohfett	auf Reinfett berechnet
Säurezahl .....	84·0	98·8	96·6	110·3	109·0	121·1
Verseifungszahl..	166·8	196·2	175·1	199·9	171·2	190·2
Jodzahl .....	68·1	80·1	68·0	77·6	72·8	80·9
Unverseifbares ..	15·0	—	12·4	—	10·0	—
Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren	—	199·0	—	202·0	—	193·1
Brechungsquotient bei 20° C.	1·470	—	1·468	—	1·478	—



Die Säurezahl ist sehr hoch, was bei Pilzfetten sehr häufig vorkommt, hier indessen auffallend ist, da die Sporen doch Dauerformen sind, in denen man das Fett bis zur Zeit der Keimung unzersetzt erwarten sollte. Übrigens habe ich diese Erscheinung auch bei Sporen anderer Pilze beobachtet.<sup>1</sup> Die übrigen Zahlen bieten nichts Auffallendes dar. Zum Vergleich wurde Maisöl (aus Körnern vom selben Feld) analysiert; es zeigte die Säurezahl 3·38, die Verseifungszahl 200·0, die Jodzahl 110·1, den Brechungsquotienten 1·476 und enthält nur sehr geringe Mengen unverseifbarer Bestandteile.

Das aus den Sporen gewonnene Rohfett wurde mit alkoholischer Lauge verseift und die Lösung mit Petroläther erschöpfend ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Petroläthers hinterbleibende Rückstand ist eine salbenartige, etwas trübe, rotbraune Masse. Dieselbe wurde mit Essigsäureanhydrid einige Stunden gekocht, das Reaktionsprodukt mit Alkohol versetzt und erwärmt, wobei sich eine schwarze harzige Masse ausschied, während ein in warmem Alkohol leicht lösliches Acetylprodukt in Lösung ging, das beim Erkalten auskrystallisierte. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Benzol- oder Alkohol-Petroläthermischung gereinigt werden und bildet perlmutterglänzende, unter dem Mikroskop als sechsseitige Blättchen erscheinende Krystalle, welche in Benzol und Petroläther leicht löslich sind, mit konzentrierter Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaktion geben und eine Schmelzlinie von 147 bis 157° zeigen. Die Ausbeute ist sehr gering. Der Körper ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Acetylprodukten ergosterinartiger Stoffe. Später fand ich, daß man die Acetylierung umgehen und aus dem oben erwähnten amorphen Petrolätherextrakt sehr einfach die ergosterinartigen Körper dadurch krystallisiert erhalten kann, daß man den Rückstand in wenig heißem Petroläther löst und den letzteren abdunsten läßt. Man saugt die Krystallisation ab und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Das nach zweimaligem Umkrystallisieren erhaltene Produkt bildet unter dem Mikroskop als sechsseitige

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1906, p. 123.



Tafeln erscheinende Krystalle, ganz ähnlich den in anderen Pilzen aufgefundenen Ergosterinen. Es schmilzt bei 128 bis 138° und gibt sehr schön die Liebermann'sche sowie die Hesse-Salkowski'sche Reaktion. Die Ausbeute ist sehr gering, etwa 0·6% auf Rohfett gerechnet. Der Körper ist nicht einheitlich. Die Hauptmenge der unverseifbaren Stoffe bildet ein tiefrot-braunes Harz.

Das aus dem degenerierten Gewebe erhältliche Fett zeigt in seinen Konstanten keine besonders auffälligen Abweichungen von dem Sporenfett. Es ist etwas heller gefärbt, enthält etwas weniger Harz und daher auch weniger Unverseifbares, dafür etwas mehr von den ergosterinartigen Körpern. Die Ausbeute an letzteren betrug, auf Rohfett gerechnet, etwa 1·3%. Sie sind den aus dem Sporenöl gewonnenen sehr ähnlich. Wenn man bedenkt, daß diese Körper höchstens in Hundertelprozenten im ursprünglichen Material vorhanden sind, so wird es begreiflich, daß man selbst bei Verarbeitung großer Substanzmengen nur so wenig davon erhält, daß eine Trennung der Gemische unmöglich ist. Dazu kommt noch, daß das Produkt aus dem Gewebeöl noch Phytosterin aus der Maispflanze enthalten kann.

Was den verseifbaren Anteil betrifft, so wurde bloß das Sporenfett untersucht. Die Seife wurde mit Salzsäure zersetzt, die Fettsäuren scheiden sich als fast schwarze Masse ab, welche öfters schwer sich scheidende Emulsionen (z. B. beim Ausschütteln mit Äther) bildet. In der wässerigen Unterlage finden sich geringe Mengen flüchtige Fettsäuren, etwas Glyzerin und Cholin sowie aus Lecithin abgespaltene Phosphorsäure. Die Fettsäuren selbst sind anfangs flüssig, krystallisieren aber bei längerem Stehen teilweise. Sie wurden mit Hilfe der Bleisalze getrennt. Die in Äther löslichen Bleisalze lieferten nach der Zersetzung eine ölige Substanz, welche vorzugsweise aus Ölsäure besteht.

	Gefunden	Für Ölsäure berechnet
Verseifungszahl.....	197·0	198·5
Jodzahl .....	85·2	90·0

Außerdem ist der dunkle Körper, welcher durch alle chemischen Operationen mit hindurchgeht, vorhanden. Mehrfach

ungesättigte Säuren dürften wohl nicht vorhanden sein. Unter der letzteren Annahme ergibt sich, daß 85 bis 90% des Fettes aus Ölsäure und deren Glyzerid bestehen. Die festen Fettsäuren, deren relative Menge also nur gering ist, wurden aus dem im Äther unlöslichen Bleisalz abgeschieden, auf Tonplatten von noch anhaftenden öligen Anteilen befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie sind ein Gemisch, welches eine Schmelzlinie von 48 bis 70° und eine Säurezahl von 190 bis 196 zeigt. Eine Trennung der Bestandteile würde weit mehr Material erfordern, als zur Verfügung stand.

### III. Der Ätherextrakt.

Derselbe beträgt etwa 0.6% vom Gewicht des Sporenpulvers und ist rotbraun gefärbt. Er wird mit heißem Wasser behandelt, wobei ein Harz ungelöst bleibt, welches halbfest, in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol wenig und in Petroläther fast unlöslich ist. Es ist also von dem Harz des Petrolätherauszuges verschieden. In wässrigem Alkali ist es löslich und daraus durch Säuren fällbar. Die alkoholische Lösung des Harzes gibt mit Kupferacetat eine braune, mit Bleizuckerlösung eine graugelbe, mit Bleiessig eine ähnliche, heller gefärbte, mit Quecksilberoxydnitratlösung eine hellbraune, mit Silbernitrat sowie mit Kaliumbichromat eine bräunliche Fällung. Mit Ammoniak oder Alkalien färbt sich die Lösung dunkler und hellt sich beim Ansäuern wieder auf. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelolivgrüne Färbung. Das Harz bildet den Hauptbestandteil des Ätherauszuges. Das degenerierte Gewebe liefert ein ganz ähnliches Harz, aber relativ weniger.

Die wässrige Lösung wird konzentriert, wobei sich eine Substanz in feinen Nadeln ausscheidet. Es ist dies die von Fischer und Rademaker entdeckte sogenannte Sklerotinsäure. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser kann die Substanz in zentimeterlangen, haardünnen, leicht sich verfilzenden Nadeln gewonnen werden. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Die möglichst gereinigte Säure sintert bei 155° und schmilzt unscharf bei 169°. Es ist trotz des homogenen Aussehens nicht ausgeschlossen, daß ein Gemisch vorliegt. Die Substanz ist nicht, wie ich anfangs

vermutete, mit Fumarsäure identisch. Leider ist die Ausbeute so gering, daß nicht einmal die Durchführung von Elementaranalysen möglich war. Vielleicht läßt sich durch eine andere Isolierungsweise die Ausbeute erhöhen, was später versucht werden soll. Jedenfalls war der außerordentlich geringe Prozentsatz, in welchem die Säure sich vorfindet, die Ursache, warum die Entdecker das Studium dieser interessanten Substanz nicht weiter verfolgt haben. Aus dem degenerierten Gewebe konnte sie nicht erhalten werden.

#### IV. Der Alkoholauszug.

Der dunkel gefärbte Extrakt beträgt etwa 3% des Rohmaterials. Er wird mit Wasser behandelt, wobei nur ein geringer Anteil ungelöst bleibt, welcher nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und mit Äther, worin er fast unlöslich ist, ein Pulver von bräunlicher Farbe bildet, dessen rotgelbe alkoholische Lösung mit Alkali oder Ammoniak eine dunkelrotbraune Farbe annimmt und durch Bleiacetat gefällt wird. Auch in wässrigen Basen ist der Körper löslich und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine olivenbraune Färbung. Charakteristisch ist das Verhalten des Körpers beim Erhitzen; zuerst schmilzt er, dann zerfällt er sich unter sehr starkem Aufblähen, welches an die sogenannten Pharaoschlangen erinnert. Es liegt offenbar ein Phlobaphen vor, sehr ähnlich jenem, welches ich seinerzeit aus *Polyporus igniarius* darstellte. Auch dieser Stoff findet sich nur in sehr geringer Menge (Hundertelprozenten) vor.

Der oben erwähnte wässrige Auszug wird auf dem Wasserbade konzentriert, der sirupöse Rückstand mit 95prozentigem Alkohol im zehnfachen Überschuß versetzt und erwärmt. Dabei bleibt ein Teil ungelöst; es sind dies gummiartige Stoffe, welche bei der ursprünglichen Extraktion mit großen Mengen 95prozentigen Alkohols infolge des Wassergehaltes desselben in Lösung gegangen waren. Von diesen Stoffen wird abgegossen und die klare alkoholische Lösung konzentriert. Dieselbe scheidet nach einigem Stehen eine reichliche Krystallisation ab, welche abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle leicht farblos



erhalten wird. Die Krystallisation erweist sich durch die Schmelzlinie 110 bis 160° und das Aussehen unter dem Mikroskop (nadelförmige und oktaedrische Krystalle) als ein Gemisch. Zur Trennung der Komponenten muß eine fraktionierte Krystallisation (aus Alkohol) durchgeführt werden, welche man dadurch abkürzen kann, daß man durch langsame Krystallisation möglichst große Krystallindividuen zur Ausscheidung bringt und diese mechanisch durch Auslesen trennt, was bei dem sehr verschiedenen Aussehen derselben nicht sehr schwierig ist. Schließlich gelingt die Isolierung zweier unter dem Mikroskop fast völlig einheitlicher Stoffe. Der in Alkohol schwerer lösliche bildet aus Alkohol Nadeln, aus Wasser Prismen, welche bei 165 bis 166° schmelzen. Er ist optisch inaktiv. Seine Analyse ergab:

0·252 g Substanz lieferten 0·1750 g H<sub>2</sub>O und 0·3645 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
H .....	7·71	7·69
C .....	39·44	39·56

Der Körper ist also Mannit. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit auf andere Weise gewonnenem Mannit lag bei 165°.

Der zweite in Alkohol etwas leichter lösliche Körper bildet, aus Alkohol oder Wasser krystallisiert, körnige Krystalle, schmeckt stark süß, ist optisch inaktiv, reduziert Fehling'sche Lösung nicht, ist schon bei 110° etwas flüchtig und schmilzt bei 111 bis 113°.

0·280 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·2045 g H<sub>2</sub>O und 0·4025 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
H .....	8·11	8·19
C .....	39·20	39·34

Diese Daten weisen auf Erythrit hin. In der Tat ergab sich der Schmelzpunkt eines Gemisches dieses Körpers mit



einem Merk'schen Erythrit (vom Schmelzpunkt 112 bis 114°) zu 112 bis 114°. Zur völligen Sicherstellung der Identität wurde auch das Acetylprodukt dargestellt: 3 g des Körpers wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und einigen Körnchen wasserfreiem Chlorzinks 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Flüssigkeit erkalten gelassen und in Wasser gegossen, wobei das Acetylprodukt sofort krystallinisch ausfällt. Es wird abgesaugt und zweimal aus wässerigem Alkohol, zuletzt unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert; es bildet körnige, unter dem Mikroskop als rhombische oder monokline Prismen erscheinende, völlig einheitlich aussehende Krystalle, welche bei 83 bis 85° schmelzen, in Wasser schwer, in wässerigem und absolutem Alkohol sowie in Äther gut löslich sind und einen bitteren Geschmack besitzen. Der Körper siedet über 300° ohne wesentliche Zersetzung. Die Analyse ergab:

0.3932 g Substanz lieferten 0.2223 g H<sub>2</sub>O und 0.7101 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>
H .....	6.28	6.20
C .....	49.25	49.65

Zum Vergleich wurde aus einem großkrystallisierten, reinen Merk'schen Erythritpräparat das Tetraacetylprodukt dargestellt. Es zeigte genau das gleiche Aussehen, dieselben Eigenschaften und den Schmelzpunkt 83 bis 85°. Auch der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 83 bis 85°.

Damit ist das Vorhandensein von Erythrit wohl einwandfrei nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist vom phytochemischen Standpunkt aus wichtig, da Erythrit bisher nur in Algen und (als Ester) in Flechten aufgefunden, bei Pilzen aber noch nicht nachgewiesen worden ist. Der Körper findet sich in den Maisbrandsporen viel reichlicher wie Mannit (etwa fünfmal soviel). Die Ausbeute an diesen beiden Stoffen beträgt etwa 0.6 bis 0.8%.

Aus dem degenerierten Gewebe wird auf gleiche Weise eine Krystallisation erhalten, welche bei 110 bis 116° schmilzt

und unter dem Mikroskop völlig einheitliche, dem Erythrit angehörige Krystallformen zeigt, so daß sie als nahezu reiner Erythrit angesehen werden kann. Mannit ist, wenn überhaupt, so nur in Spuren vorhanden.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Mannit-Erythritgemisches wurde geteilt. Der eine Teil wurde nach Beseitigung des Alkohols mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natrium versetzt und in bekannter Weise das Glukosazon gewonnen, welches nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol den Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers zeigte. Die Menge des Traubenzuckers ist jedoch gering und dürfte  $0.1\%$  der Trockensubstanz kaum erreichen.

Der andere Teil der Mutterlauge wurde mit Bleiacetat versetzt, wobei eine geringe Fällung entsteht, aus welcher man nach dem Entbleien mit  $H_2S$  eine kleine Menge eines stark sauren, nicht krystallisierenden Sirups erhält. Derselbe enthält jedenfalls organische Säuren, welche nicht identifiziert werden konnten, ferner scheint auch ein Gerbstoff vorhanden zu sein ( $FeCl_3$  gibt eine braunviolette,  $K_2Cr_2O_7$  eine rote Färbung, Kupferacetat eine grünliche Fällung).

Das Filtrat von der Bleizuckerfällung wurde zur weiteren Reinigung mit Bleiessig geklärt, mit verdünnter Schwefelsäure vom Bleiüberschuß befreit und die schwach schwefelsaure Lösung mit Kaliumquecksilberjodid versetzt. Es fällt ein gelber krystallinischer Niederschlag heraus, welcher mit kaltem Wasser gewaschen und in bekannter Weise auf Basen verarbeitet wird. Mit Sicherheit konnte die Anwesenheit von Trimethylamin nachgewiesen werden, ebenso das Vorhandensein einer zweiten, nicht flüchtigen Base, welche wahrscheinlich Ustilagin ist oder demselben nahesteht, doch wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnte. Die zuletzt genannten Körper wurden im Auszug der Sporen nachgewiesen, der Gewebeextrakt wurde nicht weiter untersucht.

#### V. Der wässrige Auszug.

Das mit Alkohol extrahierte Sporenpulver gibt an heißes Wasser 9 bis  $11\%$  seines Gewichtes an löslichen Substanzen

ab. Diese Lösung ist dunkelbraungelb und etwas opalisierend. Sie wird konzentriert und mit Alkohol gefällt. Es scheidet sich eine gelbliche, aus zusammenhängenden Flocken bestehende Masse aus, welche durch Wiederauflösen in Wasser (eventuell unter Zusatz von Salzsäure in der Kälte) und neuerliches Ausfällen mit Alkohol gereinigt wird. Der Zusatz von Salzsäure ist darin begründet, daß das Kohlehydrat nach Art des arabischen Gummis wenigstens teilweise an Basen, und zwar an Kali gebunden zu sein scheint. Die feuchte Fällung wird mit Äther gewaschen, zuerst im Vakuumexsikkator und schließlich im indifferenten Gasstrom vollends getrocknet. Sie ist nämlich in feuchtem Zustand auffallend luftempfindlich und färbt sich rasch dunkel. Diese Erscheinung habe ich auch in ähnlichen Fällen bei anderen Pilzen beobachtet.<sup>1</sup> Getrocknet und zerrieben, bildet der Körper ein gelbliches Pulver, welches nur wenig Mineralsubstanz enthält, in heißem Wasser leicht, in kaltem langsam löslich ist. Die Lösungen opalisieren schwach, reagieren deutlich sauer, sind etwas klebrig und werden durch Bleizucker nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Eisenchlorid fällt die Substanz als Gallerte, ebenso Fehling'sche Lösung (besonders beim Kochen), wobei keine Reduktion eintritt. Wohl aber zeigt sich eine solche in starkem Maße, wenn die Substanz vorher einige Zeit mit etwas verdünnter Salzsäure gekocht worden war. Aus all diesen Eigenschaften geht hervor, daß der Körper ein gummiartiges Kohlehydrat ist.

Aus dem Filtrat von der ersten Alkoholfällung scheiden sich nach einiger Zeit würfelförmige Krystalle aus, welche abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie erwiesen sich als Chlorkalium, welches also präformiert im Pilz anzunehmen ist. Außer diesem Salz enthält die Lösung Körper, welche (nach Beseitigung des Alkohols) durch Bleizucker und Quecksilberoxydnitrat gefällt werden können. Sie sind saurer Natur und keine durch Salzsäure abbaufähigen Kohlehydrate. Es gelang mir vorläufig nicht, sie näher zu charakterisieren.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1906, p. 115; 1907, p. 1290.



Der aus dem nativen Material kalt bereitete Wasserauszug wurde auf Eiweiß geprüft. Die opalisierende, sauer reagierende Lösung gibt beim Kochen für sich oder unter Zusatz von etwas Essigsäure nur eine schwache Trübung, keine Fällung, so daß lösliche Eiweißstoffe nur in sehr geringer Menge vorhanden sein können. Das geht auch aus den Stickstoffbestimmungen in den ursprünglichen und den mit kaltem Wasser erschöpften Sporen hervor (siehe unten p. 632).

Von Fermenten findet sich ein kräftig wirkendes invertierendes Enzym vor, wie die folgenden Versuche zeigen:

1. Eine Lösung von 0.5 g Rohrzucker in 50 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit 5 g Sporenpulver bei gewöhnlicher Temperatur durch 48 Stunden digeriert, sodann in 25 cm<sup>3</sup> das Reduktionsvermögen (nach Meissl) bestimmt; es wurden gefunden 0.3495 g Cu. Bei einem Parallelversuch ohne Zucker, sonst gleichen Bedingungen betrug die Menge des reduzierten Kupfers 0.0045 g. Somit wurden 76% des Rohrzuckers invertiert.

2. 1 g Rohrzucker wurde in 50 cm<sup>3</sup> Pilzsaft, welcher durch 24stündiges Digerieren des Sporenpulvers mit der zehnfachen Menge Wassers erhalten worden war, gelöst und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und in 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösungen das Reduktionsvermögen bestimmt. Es wurden gefunden 0.2076 g Cu. Derselbe Versuch, mit gekochtem Pilzsaft durchgeführt, ergab 0.0297 g Cu. Daraus berechnet sich, daß 94% des Rohrzuckers invertiert worden sind.

Hingegen konnte die Anwesenheit einer Diastase nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Die Versuche wurden genau wie oben ausgeführt, nur statt Rohrzucker Lintner'sche Stärke verwendet.

1. In 50 cm<sup>3</sup> Wasser 0.6025 g Lintner'sche Stärke (= 0.5 g Trockensubstanz) gelöst, 48 Stunden mit 5 g Sporenpulver digeriert; 25 cm<sup>3</sup> reduzierten 0.021 g Cu. Der Leerversuch (ohne Stärke) ergab 0.008 g Cu.

2. 1.205 g Lintner'sche Stärke (= 1 g Trockensubstanz) in 50 cm<sup>3</sup> Pilzsaft gelöst, 48 Stunden digeriert, auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt; davon 25 cm<sup>3</sup> zum Reduktionsversuch verwendet, gefunden 0.0375 g Cu. Parallelversuch mit gekochtem Saft 0.0285 g Cu.

Auch eine Maltase ließ sich nicht nachweisen.



Das Drehungsvermögen einer dreiprozentigen Maltosehydratlösung war nach 2 Tagen, ob gekochter oder ungekochter Pilzsaft verwendet worden war, genau dasselbe.

Ebenso gelang es nicht, das Verhandensein eines peptonisierenden Fermentes nachzuweisen. Weder bei Albumin noch bei Casein (mit oder ohne Salzsäurezusatz) ließ sich eine merkliche Peptonisierung dieser Eiweißkörper feststellen.<sup>1</sup> Wohl aber ist ein fettspaltendes Enzym vorhanden. Die Versuche wurden wie in früheren Fällen<sup>2</sup> angestellt. Es kam Oliven-, Mais- und Rüböl zur Verwendung.

	Olivenöl		Rüböl		Maisöl	
	Säurezahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl	Prozente Fett gespalten
Zu Beginn	1.72	0.89	10.07	5.73	3.38	1.69
Nach 4 Wochen	134.2	69.53	142.5	81.89	113.4	56.70
Nach 6 Wochen	138.8	71.91	142.5	81.89	118.5	59.25
Verseifungszahl	193.0	—	174.0	—	200.1	—

Die Wirkung des Enzyms ist eine recht kräftige, wie sich schon früher bei Sporen anderer Pilze gezeigt hat.<sup>3</sup> Maisöl wird nicht leichter gespalten wie die anderen Öle. Daraus ist zu schließen, daß das Ferment wohl hauptsächlich nur für den internen Stoffumsatz der Sporen bei der Keimung (sowie beim Rizinussamen) von Bedeutung ist.

<sup>1</sup> Nach Herzberg (Zopf's Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen. 5. Heft, 1895) vermögen, wie aus Kulturversuchen zu schließen ist, die zur Gruppe des *Ustilago carbo* D. C. gehörigen fünf Arten: *U. Jensenii*, *avenae*, *perennans*, *hordei* und *tritici*, Traubenzucker und Rohrzucker leicht, Milchsucker wenig oder nicht, Galaktose überhaupt nicht zu assimilieren. Die drei erstgenannten Arten können auch Maltose sowie Mannit, weniger gut Stärke verarbeiten. Alle fünf Spezies sind auch imstande, Dextrin, Inulin und auch Glyzerin zu assimilieren; ferner enthalten sie ein peptonisierendes Ferment, wie Kulturversuche auf Nährgelatine ergaben, aber kein Labferment. Aus mikroskopischen Untersuchungen schließt der Autor auch auf ein zelluloselösendes Enzym.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1906, p. 119.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 1906, p. 126.

## VI. Der alkalische Extrakt.

Das mit Alkohol und Wasser erschöpfte Sporenpulver wird mit zehnprozentiger Lauge am Wasserbad erwärmt. Dabei tritt tiefgreifende Zersetzung unter Braunfärbung ein und es geht viel Substanz in Lösung. Diese Lösung gibt nach dem Absättigen mit Essigsäure auf Alkoholzusatz eine fädige, zu einem Klumpen sich zusammenballende Fällung (*A*), während ein Teil der durch Alkali gelösten Stoffe in Lösung bleibt (*B*). Die Fällung *A* erhärtet nach dem Auswaschen mit Alkohol zu einer schwarzen, etwas elastischen Masse, welche in Alkali leicht, aber auch in Wasser langsam löslich ist; diese wässrige Lösung ist fast vollständig fällbar durch Bleiessig oder Eisenchlorid und Ammoniak, teilweise fällbar durch Bleizucker und Fehling'sche Lösung, welche beim Kochen nicht reduziert wird. Kocht man die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure, so fällt ein feiner schwarzer Niederschlag aus, welcher in Lauge löslich und daraus wieder durch Säuren fällbar ist, ein anderer Teil bleibt in Lösung. Diese letztere gibt nach der Neutralisation eine starke Kupferoxydulausscheidung mit Fehling'scher Lösung und liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin ein krystallisiertes Osazon. Destilliert man die Substanz *A* mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06, so gibt das Destillat keine Reaktion mit essigsaurem Anilin, wohl aber eine deutliche Fällung mit Phloroglucin. Die Maquenne'sche Reaktion auf Methylfurol gibt ein negatives Resultat. Das ganze Verhalten des Stoffes oder Stoffgemisches weist auf ein Kohlehydrat hin, welches mit den als Hemizellulosen bezeichneten Stoffen Ähnlichkeit zeigt. Bedenkt man, daß der größere Teil der derben Sporenmembranen, welche das Hauptgewicht des Sporenpulvers ausmachen, in Lauge löslich ist, so wird man nicht anstehen, zu sagen, daß es sich hier um Körper handelt, welche eine der Reservezellulose gewisser Samen analoge Funktion und Zusammensetzung besitzen, nur daß hier wahrscheinlich stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chitin enthaltenden Membransubstanz vorliegen. Ich sage: wahrscheinlich, weil es bisher nicht gelang, diese Körper in genügend reinem Zustand zu erhalten und zu konstatieren, ob der vorhandene Stickstoff

ihnen selbst oder gewissen Begleitstoffen angehört. Das Filtrat *B* ist durch Bleiessig fällbar; nach dem Entbleien erhält man gummiartige Stoffe, welche nicht näher untersucht wurden.

### VII. Unlöslicher Rückstand.

Die nach der Laugenbehandlung zurückbleibende Masse wird gut mit heißem Wasser gewaschen, dann mehrfach mit Wasser ausgekocht, schließlich kalt mit sehr verdünnter Essigsäure digeriert, neuerdings ausgewaschen und getrocknet. Sie stellt eine schwarze, harte, krümelige Masse dar, welche unter dem Mikroskop die einzelnen Sporen nicht mehr erkennen läßt. Diese Substanz wurde in heißem Wasser suspendiert und in dieses so lange Natriumperborat portionenweise eingetragen, bis das Unlösliche gelblich geworden war. Nun wurde filtriert, gut ausgewaschen und der Rückstand mit kalter verdünnter NaOCl-Lösung so lange behandelt, bis er völlig weiß geworden war, sodann auf einem Leinenfilter abgesaugt und gut ausgewaschen, was viel Zeit erfordert. Das Trocknen muß bei gewöhnlicher Temperatur geschehen, da der Körper im feuchten Zustand höchst empfindlich ist und beim Erwärmen sich rasch gelb bis schwarz färbt. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur wird er beim Trocknen dunkler und stellt schließlich eine gelbliche oder grünliche, krümelige Masse dar. Nach Scholl<sup>1</sup> ermöglicht die Laugenbehandlung eine Reindarstellung des Chitins bei *Boletus edulis* Bull. Hier war das augenscheinlich nicht der Fall, wie die folgenden Analysen zeigen:

1. Das ursprüngliche Sporenpulver (getrocknet): 3·6110 g gaben 0·1675 g Asche, 1·1000 g verbrauchten nach Kjeldahl zur Absättigung des gebildeten Ammoniaks 22·0 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2. Mit kaltem Wasser erschöpftes Sporenpulver: 2·221 g gaben 0·014 g Asche, 1·3056 g verbrauchten 23·0 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3. Mit zehnprozentiger Lauge behandeltes, dann ausgewaschenes Material: 2·686 g gaben 0·057 g Asche, 1·6425 g verbrauchten 30·25 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4. Material wie 3. aber noch mit Natriumperborat und NaOCl gebleicht: 1·488 g gaben 0·0205 g Asche, 1·2078 g verbrauchten 20·5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In Prozenten:

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29 (1908), p. 1023.



	Asche	Stickstoff	Stickstoff, auf aschefreie Substanz gerechnet
1	4·64	2·80	2·93
2	0·63	2·46	2·47
3	2·12	2·58	2·62
4	1·37	2·38	2·41

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes: Durch die Behandlung mit kaltem Wasser sinkt der Stickstoffgehalt merklich, was begreiflich ist, da Eiweißstoffe, Fermente, Basen etc. in Lösung gehen. Die nun folgende Behandlung mit Lauge hätte, wie zu erwarten stand, ein starkes Ansteigen des Stickstoffgehaltes in der Zellsubstanz bewirken sollen, was jedoch nicht der Fall ist. Die geringe Abnahme des Stickstoffgehaltes bei der folgenden Einwirkung der Bleichmittel mag eine Folge der Oxydationswirkung sein, liegt aber schon an der Grenze der analytischen Fehler.

Da bei der Laugenbehandlung relativ große Substanzmengen in Lösung gehen, der Stickstoffgehalt des Rückstandes aber fast unverändert bleibt, so mußten die in Alkali löslichen Stoffe auch erhebliche Mengen Stickstoff enthalten, was auch experimentell nachgewiesen wurde. Sie können also der Hauptsache nach nicht Kohlehydrate sein, wie es ihren Eigenschaften nach den Anschein hat. Für die Annahme, daß in Wasser unlösliche, hingegen in Alkali lösliche Eiweißkörper in größerer Menge vorhanden seien, liegen keine Anhaltspunkte vor und so werden wir zu dem Schlusse gedrängt, daß die stickstoffhaltige Zellsubstanz durch die Lauge in der Weise angegriffen wird, daß sich stickstoffhaltige Abbauprodukte bilden, welche zu der ursprünglichen Substanz in einer ähnlichen chemischen Beziehung stehen wie die Hemizellulosen und verwandte, in Alkali lösliche Kohlehydrate zur Zellulose. Die Ansicht Scholl's, daß wahrscheinlich die Membranen aller chitinhaltigen Pilze aus reinem Chitin bestehen, das höchstens in ganz lockerer Bindung mit einem stickstofffreien Kohlehydrat sich befindet,<sup>1</sup> wird durch meine am Maisbrand gemachten

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1908, p. 1027.



Erfahrungen nicht bestätigt; meiner Ansicht nach bestehen bei den Membranen verschiedener Pilzarten, je nachdem sie fleischig, holzig, korkig, lederig etc. sind, erhebliche Verschiedenheiten in der chemischen Beschaffenheit des sogenannten Fungins, welche die Möglichkeit, das Chitin stets nach ein und derselben Methode rein zu gewinnen, zweifelhaft erscheinen lassen.

Die in der oben geschilderten Weise gewonnene Zellsubstanz ist weder im Kupferoxydammoniak löslich, noch gibt sie mit Chlorzinkjod oder Jod und Schwefelsäure eine Blaufärbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich allmählich unter Braunfärbung auf. Wird die Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich eine schwarze, harzige Masse aus; der wasserlösliche Teil zeigt nach dem Filtrieren und Übersättigen mit Lauge eine kräftig reduzierende Wirkung auf Fehling'sche Lösung. Was das Verhalten zu konzentrierter Salzsäure betrifft, so steht die Substanz zwischen den von Winterstein<sup>1</sup> und Iwanoff<sup>2</sup> einerseits, von Scholl<sup>3</sup> andererseits erhaltenen Präparaten gewissermaßen in der Mitte. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure bleibt nämlich ein Teil der Substanz in Form eines schwarzen Pulvers ungelöst, während ein Teil mit gelber Farbe in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Eindampfen direkt (ohne Dialyse) das Glukosaminchlorhydrat in wenig gefärbten Krystallen aus, welche leicht durch Umkrystallisieren rein erhalten werden können. Die Identität ergab sich aus den gesamten Eigenschaften und der Analyse. Die Ausbeute betrug 30% der Zellsubstanz.

0.5114 g Substanz ergaben 0.3395 g AgCl, entsprechend einem Chlorgehalt von 16.42% Cl. Die Theorie fordert 16.47% Cl.

### VIII. Flüchtige Bestandteile.

Bei der Destillation des Sporenpulvers mit Lauge erhält man Trimethylamin. Destillation mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure liefert jenen flockigen Körper, den ich seinerzeit Amanitol<sup>4</sup> nannte.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 19, 537.

<sup>2</sup> Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie. I, 524.

<sup>3</sup> L. c., p. 1032 ff.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 1905, p. 268; 1907, p. 1293; 1908, p. 773.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, daß sich im Laufe meiner Untersuchungen die Angaben Rademaker's und Fischer's (siehe oben) bestätigt haben, nur das Ustilagin habe ich nicht isoliert, weil dessen Abscheidung den systematischen Gang meiner Untersuchung zu sehr erschwert hätte und für die Darstellung des Körpers aus einer anderen Partie des Rohmaterials die verfügbaren Mengen des letzteren nicht ausreichten. Die außerordentlich kleinen Prozentsätze, in welchen viele der im vorausgehenden besprochenen Stoffe sich vorfinden, erschweren derartige Untersuchungen ungemein und sind zum großen Teil an deren Unvollständigkeit schuld.

In den Sporen des Maisbrandes sind nunmehr folgende Körper nachgewiesen:

- |                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1. ergosterinartige Stoffe,    | 14. Glykose,                    |
| 2. Ölsäure,                    | 15. Trimethylamin,              |
| 3. feste Fettsäuren,           | 16. Ustilagin,                  |
| 4. flüchtige Fettsäuren,       | 17. eine amorphe Base,          |
| 5. Lezithin,                   | 18. ein gummiartiges Kohle-     |
| 6. Glyzerin,                   | hydrat,                         |
| 7. Harz I (in Petroläther lös- | 19. in Alkali lösliche kohle-   |
| lich),                         | hydratartige Körper,            |
| 8. Harz II (in Petroläther un- | 20. chitinhaltige Gerüst-       |
| löslich),                      | substanz,                       |
| 9. sogenannte Sklerotinsäure,  | 21. Eiweißkörper,               |
| 10. Phlobaphen,                | 22. ein invertierendes Ferment, |
| 11. Gerbstoff,                 | 23. ein fettspaltendes Ferment, |
| 12. Mannit,                    | 24. Amanitol.                   |
| 13. Erythrit,                  |                                 |

---

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil mit Hilfe einer von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften (aus dem Legat Scholz) bewilligten Subvention ausgeführt, für welche der Autor an dieser Stelle seinen Dank ausspricht.

---

## Zur Chemie der höheren Pilze.

VI. Mitteilung: Chemische Beziehungen zwischen höheren parasitischen Pilzen und ihrem Substrat

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Bei dem wachsenden Interesse für das chemische Studium der Pilze, welches in jüngster Zeit in zahlreichen Veröffentlichungen Ausdruck gefunden hat, liegt es nahe, daß ich mein eigenes Arbeitsgebiet abgrenze und bei dieser Gelegenheit einerseits die prinzipiellen Gesichtspunkte, welche für mich maßgebend sind, andererseits auch einige allgemeine Ergebnisse, zu denen ich gelangt bin, in aller Kürze darlege. Was die letzteren betrifft, so stützen sie sich naturgemäß nicht nur auf meine eigenen Arbeiten, sondern auf das gesamte bisher gewonnene Tatsachenmaterial, tragen provisorischen Charakter und sollen den Fachgenossen zur Diskussion vorgelegt werden.

Meine chemischen Untersuchungen der parasitischen Pilze zielen darauf ab, auf einem beschränkten Gebiet die Symbiose als chemisches Problem zu behandeln, d. h. festzustellen, in welcher Weise die in Gemeinschaft lebenden Organismen einander chemisch beeinflussen.

I. Zu diesem Zwecke ist es nötig, zunächst einmal die chemische Zusammensetzung der Symbionten soweit als möglich kennen zu lernen. In den bisher untersuchten Fällen konnte die Zusammensetzung der Wirtspflanzen als einigermaßen bekannt angesehen werden und damit reduzierte sich die Aufgabe auf die chemische Analyse des Parasiten. Durch



zahlreiche Untersuchungen<sup>1</sup> sind wir zur ungefähren Kenntnis der chemischen Zusammensetzung folgender Pilze gelangt:

1. Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fr.), Wirt: Lärche (*Larix europaea* Lam.).
2. Unechter Feuerschwamm (*Polyporus igniarius* Fr.), Wirt: Weidenarten (*Salix*).
3. Duftiger Tramete (*Trametes suaveolens* Fr.), Wirt: Weidenarten (*Salix*).
4. Mutterkorn (*Claviceps purpurea* Tul.), Wirt: Roggen (*Secale cereale* L.).
5. Maisbrand (*Ustilago Maydis* Tul.), Wirt: Mais (*Zea Mays* L.).

Ohne hier, auf die Details dieser Pflanzenanalysen näher einzugehen, möchte ich nur bemerken, daß beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung der zusammengehörigen Wirt- und Gastpflanzen sich nur sehr geringe Ähnlichkeiten ergeben; vielmehr ist das Hauptergebnis dieser Vergleichung, daß die wenigsten Stoffe unverändert aus dem Wirt in den Gast übergehen. Dies findet nur statt bei einigen ganz allgemein verbreiteten Körpern wie Traubenzucker, Fettsäuren, gewissen Mineralsubstanzen etc. Ob diese Erscheinung nur bei den Pilzen vorkommt oder auch für andere Parasiten Gültigkeit hat, kann ich vorläufig nicht sagen. Aber jedenfalls spielt hierbei der Umstand mit, daß die Pilze ihren Symbionten meistens systematisch fernstehen und daß dieser großen Verschiedenheit der Organisation auch eine große Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung entspricht. Wieweit diese Verschiedenheit geht, das zu entscheiden, bleibt einer künftigen vergleichenden Pflanzenchemie vorbehalten.

<sup>1</sup> Literatur: Zopf, Die Pilze, 1890, p. 116 ff. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2 Bde., 1905. Zellner, Chemie der höheren Pilze, 1907. Später erschienene Arbeiten: Thoms und Vogelsang, Liebig's Annalen, 357, 145 (1907). Rosenthaler, Apothekerzeitung, 25, 5 (1910). Schindelmeiser, Apothekerzeitung, 24, 837 (1909). Rathje, Chem. Zentralblatt, 1909, I, 196. Zellner, Monatshefte für Chemie, 28, 1285 (1907); 29, 757 (1908); 30, 3 und 837 (1909); 31, 617 (1910).

Von zahlreichen anderen parasitischen Pilzen liegen wohl einzelne Angaben, aber keine systematischen chemischen Untersuchungen vor.



Das eine läßt sich wohl sagen, daß die Zusammensetzung der parasitischen Pilze in erster Linie durch ihre systematische Stellung bestimmt ist. Darauf weisen zahlreiche chemische Eigentümlichkeiten hin, welche die genannten Pilze nicht nur miteinander, sondern auch mit vielen anderen saprophytisch lebenden Pilzarten gemeinsam haben (chitinhältige Zellsubstanz und deren Abkömmlinge, Fette mit freien Ergosterinen und hohem Gehalt an freien Fettsäuren, Mykose, Mannit, Trimethylamin, Cholin und verwandte Basen, Amanitol etc.; andererseits Abwesenheit von Stärke, Glykosiden und eigentlichen Alkaloiden). Auffallende Unterschiede in der Zusammensetzung saprophytischer und parasitischer Pilze konnten bei den bisher untersuchten Arten nicht konstatiert werden. Doch ist hierbei zu bemerken, daß noch kein einziger auf Tieren lebender Pilz chemisch untersucht worden ist.

In zweiter Linie ist das Substrat bestimmend. Insbesondere stehen die Fermente mit der Natur der jeweils zur Verfügung stehenden Nährstoffe im Zusammenhang. So enthalten z. B. die Baumpilze glykosidspaltende Enzyme, Diastasen und Maltasen, der Maisbrand eine Invertase, das Mutterkorn eine Diastase und ein emulsinartiges Ferment usw. Aber auch das Vorkommen anderer Stoffe (Harze, Gerbstoffe etc.) mag durch die Natur des Substrates bedingt sein. Bei auf Holz lebenden Pilzen scheint es ziemlich belanglos zu sein, ob das Substrat lebend ist oder nicht, da es zahlreiche Arten gibt, welche auf lebendem oder totem Holz gedeihen können. Dies erklärt sich daraus, daß im gefällten Holz oder in Baumstrünken tiefgreifende chemische Zersetzungen nur langsam vor sich gehen. Bei Pilzen, welche auf Tieren schmarotzen, dürften aber wohl wesentlich andere Verhältnisse obwalten.

Drittens gibt es Stoffe, welche aus vorläufig unbekannten Gründen nur ganz vereinzelt bei gewissen Arten vorkommen, so einige Stoffe des Mutterkorns, das Ustilagin und der Erythrit des Maisbrandes etc. Übrigens dürfte die Seltenheit mancher Stoffe bloß eine scheinbare, in der Unvollständigkeit unserer Kenntnisse begründete sein.

II. Was die Art des Angriffes anbelangt, so sind wir durch zahlreiche Arbeiten ziemlich darüber aufgeklärt, daß dieser vorzugsweise fermentativer Natur ist; einige dieser Fermente wandern in den Wirt hinüber und bringen dort unlösliche Stoffe in lösliche Form (Diastasen, Cytasen), bei anderen ist es wahrscheinlich, daß sie Endoenzyme sind (Lipasen?), bei anderen ist es fraglich, ob sie im Wirt oder im Gast oder in beiden tätig sind. Da offene Anastomosen zwischen Pilz und Nährpflanze meines Wissens nicht beobachtet worden sind, vielmehr die mikroskopische Beobachtung zeigt, daß der Zellinhalt der in das fremde Gewebe eindringenden Hyphen bis in die feinsten Endigungen hinein die charakteristischen Eigenschaften des Pilzplasmas aufweist, so ist es sicher, daß kein direkter Saft Eintritt aus dem Wirt in den Pilz erfolgt, sondern alle Substanz auf osmotischem Wege transportiert und im Pilz rasch umgewandelt wird (wenn dies nicht schon früher geschehen ist), da man gewisse Stoffe (Stärke, Rohrzucker, Glykoside, Gerbstoff), welche in erheblichen Mengen in dem umgebenden Gewebe der Nährpflanze sich vorfinden, im Pilzgewebe nicht nachweisen kann.

Außer der enzymatischen Wirkung und der Osmose müssen aber noch andere Prozesse vor sich gehen, da auch der Übergang von Stoffen aus dem Wirt in den Pilz nachgewiesen ist, deren Transport durch diese beiden Kräfte nicht erklärt werden kann. So ist z. B. bekannt, daß Baumpilze, welche auf harzreichen Substraten leben, große Mengen (bis zur Hälfte ihres Eigengewichtes) an Harzen enthalten. Dies ist um so auffallender, als die Harze keine Nährstoffe sind, und erweckt den Anschein, als ob dieselben mit anderen Stoffen gleichsam als Ballast in den Pilz hinüberwandern und sich in diesem (unter chemischer Veränderung) allmählich anreichern, während die Nährstoffe verbraucht werden. Dadurch ist natürlich eine biologische Funktion dieser Stoffe nicht ausgeschlossen.

Mit der Auflösung und Ansaugung von Stoffen aus der Nährpflanze scheint die Einwirkung des Pilzes auf sein Substrat aber nicht erschöpft zu sein. Es ist höchstwahrscheinlich, daß außer den Fermenten auch andere Stoffe, welche gewissermaßen Exkremente der Pilze sind, abgesondert werden. Diese

Stoffe mögen bald harmloser Natur,<sup>1</sup> bald aber auch giftig sein. In dieser Beziehung könnte man drei Stufen der Einwirkung unterscheiden:

1. Der Pilz bezieht Nährstoffe vom Substrat, liefert aber dafür andere nutzbare Stoffe oder bietet sonstige Vorteile. Dies ist der Fall bei *Mycorrhiza*-Pilzen und Flechten. Von den ersteren wissen wir in chemischer Beziehung nahezu nichts, bei den letzteren ist es aber höchstwahrscheinlich, daß die bekannten Flechtenstoffe als Exkremente der betreffenden Pilze anzusehen sind, welche vielleicht wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften für den Gesamtorganismus als Schutzmittel von Vorteil sind. Auffallend bleibt dabei, daß solche Flechtenstoffe noch nie in alleinlebenden Pilzen gefunden wurden.

2. Der Pilz saugt den Wirt aus, d. h. er entzieht ihm Stoffe, ohne ein Äquivalent dafür zu bieten, doch auch ohne toxische Körper auszuscheiden; Zersetzung und eventuell Zerstörung sind die unausbleiblichen Folgen, doch geht dieser Prozeß ohne merkliche äußere Veränderung vor sich. Hierher gehören die meisten den Hymenomyceten angehörigen Baumpilze.

3. Der Pilz vergiftet seinen Wirt, d. h. er scheidet Stoffe aus, welche pathologische Wachstumserscheinungen (Schrumpfungen, Krebse, Gallen etc.) hervorrufen. Welcher Art diese Stoffe sind, welche den Bakterientoxinen ähnlich zu wirken scheinen, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Erwägt man jedoch, daß in den der vorigen Gruppe angehörigen Pilzen keine, wohl aber in den krankhafte Wachstumsformen hervorruhenden Arten, wie Mutterkorn, *Claviceps microcephala*, Maisbrand, giftige Basen gefunden wurden, so drängt sich die Vermutung auf, daß es diese letzteren sind, deren Ausscheidung den Reiz zu krankhaftem Wachstum darstellt.

III. Sehr wenig bekannt sind die chemischen Prozesse, welche mit den angesaugten Nährstoffen in den Pilzen sich abspielen.<sup>2</sup> Am ehesten können wir uns eine Vorstellung von

<sup>1</sup> Vgl. Zopf, Die Pilze, 1890, p. 176.

<sup>2</sup> Zopf, l. c., p. 174.



der Umwandlung der Kohlehydrate machen. Da es sicher-  
gestellt ist, daß das Endprodukt des enzymatischen Abbaues  
der in den Wirtpflanzen vorhandenen Kohlehydrate haupt-  
sächlich Traubenzucker ist, so muß wohl von diesem die  
Bildung des Mannits, der Mykose und der Polysaccharide ihren  
Ausgang nehmen. Daß auch hierbei (reduzierende und rever-  
tierende) Fermente mitspielen, ist wohl sehr wahrscheinlich.  
Was die Verarbeitung der Fette betrifft, so steht jedenfalls die  
Tatsache, daß die Pilzfette reich an freien Säuren sind und daß  
fettspaltende Fermente in sehr allgemeiner Verbreitung nach-  
gewiesen wurden, mit diesem Vorgang im Zusammenhang,  
ohne daß sich jedoch etwas Bestimmteres darüber sagen ließe.  
Bezüglich der Verarbeitung der anderen aus dem Substrat auf-  
genommenen Stoffe (z. B. Eiweißkörper, aromatische Spaltungs-  
produkte der Glykoside, Gerbstoffe, Mineralsubstanzen etc.)  
können derzeit kaum Vermutungen ausgesprochen werden.

Es könnte noch eingewendet werden, daß (mit Ausnahme  
des Mutterkorns) nur Fruchtkörper und Sporen, nicht aber  
Mycelien, die eigentlichen vegetativen Organe der Pilze, unter-  
sucht worden sind und daß daher für eine einwandfreie Ver-  
gleichung von Wirt- und Gastpflanzen die zureichenden ex-  
perimentellen Grundlagen fehlen. Ohne dies im Prinzip bestreiten  
zu wollen, möchte ich nur bemerken, daß infolge der einfacheren  
Organisation und meist geringen Größe die Unterschiede in der  
chemischen Zusammensetzung zwischen Fruchtkörper (Sporen)  
und Mycel viel geringer sind als wie etwa zwischen Früchten  
und Blättern oder Stammteilen höherer Pflanzen. Kohnstamm's  
Erfahrungen am Hallimasch (*Armillaria mellea* Vahl.) und die  
meinen am Maisbrand machen dies recht wahrscheinlich.

Gewiß ist der Parasitismus im allgemeinen und derjenige  
der Pilze<sup>2</sup> im besonderen kein auf chemischem Wege allein  
lösbares Problem, sondern physikalische und biologische  
Prozesse sind hier eng mit den chemischen verknüpft, aber es  
besteht für mich kein Zweifel, daß wir durch chemische Unter-  
suchungen zu einem vertieften Verständnis dieses komplizierten

---

<sup>2</sup> Man sehe die schöne übersichtliche Darstellung dieses Gegenstandes in  
Zopf, Die Pilze, 1890, p. 228 ff., nach.



Phänomens gelangen und selbst biologische Vorgänge werden erklären können, z. B. die Erscheinung, daß so häufig gewisse Pilzarten auch nur auf gewissen Pflanzen oder Tieren sich ansiedeln, während andere auf zahlreichen, oft systematisch sehr verschiedenen Wirten oder als fakultative Parasiten bald auf toten, bald auf lebenden Substraten wohnen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir auf diesem Wege zu präziseren Vorstellungen über das Wesen der »Anpassung« gelangen können.

Aus dem früher Gesagten ergibt sich, daß vor allem die chemische Untersuchung solcher Pilze nötig erscheint, welche auf Tieren schmarotzen. Derartigen Untersuchungen stellt sich aber die Schwierigkeit entgegen, genügende Mengen des Untersuchungsobjektes zu beschaffen, da die hierhergehörigen Arten meist sehr klein und ihre Isolierung aus dem Substrat schwierig, ja meist unmöglich ist. Nach langem Suchen bot sich der Pilz *Cordyceps militaris* L. als verhältnismäßig gut geeignetes Objekt dar, dessen Beschaffung in größeren Mengen zwar nicht leicht sein wird, dessen Größe und Isolierbarkeit aber doch gewisse Chancen für eine chemische Untersuchung bieten. Weiters soll noch ein gallenbildender Pilz, und zwar *Exobasidium Rhododendri* Fckl. untersucht werden, dessen phytochemische Analyse ich bereits begonnen habe.

---



## Additionsverbindungen gewisser aromatischer Amine mit Phenolen

von

**Josef Dollinger.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1910.)

In einer Arbeit »Über die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen« von F. Glassner und W. Suida<sup>1</sup> gelangten die Verfasser zu dem Schlusse, daß das Entfärbungsvermögen der bei den Versuchen verwendeten Rußsorten auf der Anwesenheit phenolartiger Verbindungen beruhe; zur Unterstützung dieser Annahme wurde in der zitierten Arbeit gezeigt, daß eine Reihe von Phenolen basische Farbstoffe, wie Fuchsin, Krystallviolett, Methylenblau und Chrysoidin, teils in Form von Krystallen, teils sogar in Form quantitativer Fällungen zu addieren vermögen. Herr Prof. Suida veranlaßte mich nun, solche Additionsverbindungen basischer Farbstoffe mit Phenolen durch Vereinigung der heißen gesättigten Lösungen beider Komponenten herzustellen und zu untersuchen, in welchem stöchiometrischen Verhältnis diese Additionen vor sich gehen. In der vorliegenden Arbeit wird nun gewissermaßen als Einleitung zu dieser Aufgabe über Additionsverbindungen aromatischer Amine mit Phenolen berichtet.

In der Literatur sind solche Körper schon ziemlich zahlreich vertreten. Dale und Schorlemmer<sup>2</sup> fanden bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aurin, daß dasselbe von den Amidobasen mittels verdünnter Säuren

---

<sup>1</sup> Ann. Chem., 361, 353.

<sup>2</sup> Chem. Soc. J., 43, 185.

sehr schwer zu trennen sei, und sie erhielten als Bestätigung ihrer Annahme, daß das Aurin mit den Amidobasen Verbindungen eingehe, ein wohl krystallisiertes Salz des Aurins und Rosanilins durch Erhitzen äquimolekularer Mengen beider Körper in Alkohol und Eindampfen der Lösung. Sie stellten ferner eine Verbindung von Phenol und Anilin durch Erhitzen der berechneten Mengen dar.<sup>1</sup> Dyson<sup>2</sup> erhielt dieselbe Verbindung, ferner Additionsprodukte von *p*-Toluidin + Phenol,  $\alpha$ -Naphthylamin + Phenol, Anilin +  $\beta$ -Naphthol, *p*-Toluidin +  $\beta$ -Naphthol im Verhältnis 1:1 auf dieselbe Weise, endlich Verbindungen von Rosanilin + Phenol und von Anilin + Aurin (1:1) durch Auflösen der Komponenten in Alkohol und Eindampfen der Lösung. Hebebrand<sup>3</sup> stellte Verbindungen des Hydrochinons und Toluhydrochinons mit Anilin und *p*-Toluidin durch Kochen der wässrigen Lösungen dar. Lumière und Seyewetz<sup>4</sup> erhielten eine Additionsverbindung aus *p*-Phenylen-diamin und Hydrochinon, die als Entwickler unter dem Namen »Hydramin« verwendet wird. Philip<sup>5</sup> hat nachgewiesen, daß die Gemische äquimolekularer Mengen von *p*-Toluidin + Phenol, *p*-Toluidin +  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin + Phenol wirkliche Verbindungen sind. Philip und Smith<sup>6</sup> fanden aus der Untersuchung der Gefrierpunktskurven der binären Gemische, daß Brenzkatechin und Resorcin mit *p*-Toluidin Verbindungen sowohl im Verhältnis 1:1, als auch im Verhältnis 1:2 in gewissen Fällen zu bilden im stande sind. Auch für  $\alpha$ -Naphthylamin konnte aus der Kurve eine Andeutung für die Bildung einer Verbindung gewonnen werden. Kremann<sup>7</sup> hat darauf hingewiesen, daß die Bildung von Additionsverbindungen mit Aminen eine allgemeine Eigenschaft der Phenole ist und Verbindungen der drei Kresole mit Anilin, von Phenol mit *o*- und

---

<sup>1</sup> Vgl. auch Schreinemaker, Z. f. physiol. Chem., 29, 581.

<sup>2</sup> Chem. Soc. J., 43, 466.

<sup>3</sup> Ber., 15, 1974.

<sup>4</sup> Mon. scient. [4], 13, I., 168; vgl. auch Bull. soc. franç. de Photogr., 1899, 31.

<sup>5</sup> Proc. Chem. Soc., 19, 143.

<sup>6</sup> Proc. Chem. Soc., 21., 255; Chem. Soc. J. 87, 1735.

<sup>7</sup> Monatsh. Chem., 27, 91.



*p*-Toluidin, *m*-Xylidin und  $\beta$ -Naphthylamin durch Aufnahme der Erstarrungskurven gefunden. Die Existenz von Verbindungen zwischen *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin und Harnstoff, von Phenol und Harnstoff, Brenzkatechin und Anilin und wahrscheinlich auch von Resorcin und Anilin,<sup>1</sup> endlich von 2, 4-Dinitrophenol und Anilin<sup>2</sup> wurde auf dieselbe Weise konstatiert. Auch die Pikrate gehören in diese Klasse von Körpern. Schließlich sei noch auf die Arbeit von Gibbs,<sup>3</sup> in der unter anderem auch über Phenolverbindungen des Methylamins berichtet wird, hingewiesen.

### Allgemeines.

Die im folgenden beschriebenen Additionsprodukte des Hydrochinons,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols mit Benzidin, *o*-Tolidin, *o*-Dianisidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin wurden sämtlich durch Vereinigung der heiß gesättigten wässerigen Lösung der Komponenten erhalten. Die Verbindungen sind alle schwer, fast unlöslich in Wasser und krystallisieren daher beim Erkalten aus. Sie werden auf diese Weise mit Ausnahme der Hydrochinonverbindungen des Tolidins und Dianisidins, die auf einem Umwege gereinigt werden mußten, in sehr reinem Zustand und in guter, die Verbindungen I und II in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Substanzen werden sämtlich durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in ihre Komponenten zerlegt. Sie enthalten gleich viel Amido- und Hydroxylgruppen mit einer einzigen Ausnahme (Verbindung IV: zwei Amido- auf eine Hydroxylgruppe). Durch Anfärben mit Krystallviolett und Krystallponceaufarbsäure wurde gefunden, daß den Körpern I und II ausgesprochen basischer, der Verbindung X ausgesprochen saurer und den Verbindungen III, IV, V, VI und IX amphoterer Charakter zukommt. Die Substanzen VII und VIII werden beim Schütteln mit der Farbsäurelösung offenbar zerlegt, da trotz sorgfältigsten Auswaschens neben ungefärbten auch gefärbte Krystalle zurückblieben; durch Krystallviolett

<sup>1</sup> Kremann und Rodinis, Monatsh. Chem., 27, 125; vgl. 29, 891.

<sup>2</sup> Kremann, daselbst, 27, 627.

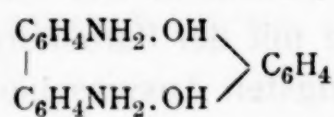
<sup>3</sup> Amer. Chem. Soc. J., 28, 1395.

werden beide angefärbt. Die bei den Anfärbungsversuchen erhaltenen Resultate sind anhangsweise in einer Tabelle zusammengestellt. Mit zehnpromzentiger Eisenchloridlösung wurden charakteristische Färbungen und Fällungsreaktionen erhalten, die von den Reaktionen der einzelnen Komponenten meist vollständig verschieden und sehr empfindlich sind. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: eine geringe Menge der Substanz wurde in einer Eprouvete durch längeres Kochen mit Wasser so gut wie möglich in Lösung gebracht und dann abgekühlt, wobei der größte Teil der in Lösung gegangenen Substanz wieder auskrystallisierte. Nun wurde filtriert und das Filtrat, also eine äußerst verdünnte Lösung des Körpers, zuerst mit einem Tropfen, dann mit einem Überschuß der Eisenchloridlösung versetzt und schließlich die Flüssigkeit gekocht (siehe Tabellen II und III).

### Experimentelles.

Als Ausgangsmaterialien wurden benutzt: Hydrochinon, chemisch rein, käuflich, Schmelzpunkt  $169^{\circ}$ ;  $\alpha$ -Naphthol, durch mehrmaliges Umkrystallisieren des technischen Produktes aus Wasser gereinigt, Schmelzpunkt  $94^{\circ}$ ;  $\beta$ -Naphthol, auf dieselbe Weise gereinigt, Schmelzpunkt  $122^{\circ}$ ; Benzidin, auf dieselbe Weise gereinigt, Schmelzpunkt  $123^{\circ}$ ; *o*-Tolidin, *o*-Dianisidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin wurden durch mehrmaliges Lösen und Fällern mit verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Ammoniak des technischen Produktes und folgendes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten; Schmelzpunkte waren  $128^{\circ}$ , beziehungsweise  $135^{\circ}$ ,  $51^{\circ}$  und  $111^{\circ}$ .

#### I. Benzidin—Hydrochinon (1:1).



3.68g Benzidin wurden in 2l kochenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit filtriert und mit einer Lösung von 2.2g Hydrochinon in wenig heißem Wasser vereinigt. Das Reaktionsprodukt fällt fast sofort aus; es färbt sich beim Abkühlen dunkel. Rein und

farblos kann es erhalten werden, wenn man die kalte alkoholische Lösung des Benzidins in die alkoholische Lösung des Hydrochinons unter gutem Rühren eintropfen läßt. Nach kurzer Zeit fällt der Körper in Form von farblosen, seiden-glänzenden Kryställchen aus. Da derselbe in Alkohol merklich löslich ist, so kann die Ausbeute wesentlich erhöht werden, wenn man nach erfolgter Reaktion mit kaltem Wasser unter fortgesetztem Rühren auf das mehrfache Volumen verdünnt. Das Produkt wird hierauf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle repräsentieren sich unter dem Mikroskop als rhombische Platten; sie schmelzen bei  $230^{\circ}$  unter Zersetzung und färben sich nach längerem Aufbewahren und auch beim Erhitzen dunkel. Der Körper ist sehr schwer löslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in Aceton, Essigäther und Eisessig. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0.1119 g Substanz gaben 0.3002 g  $\text{CO}_2$  und 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2410 g Substanz gaben 19.3  $\text{cm}^3$  N bei  $11^{\circ}$  und 745 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C .....	73.5	73.2
H .....	6.1	6.3
N .....	9.5	9.4
O .....	10.9	—

Auch bei Anwendung eines Überschusses der einen oder anderen Komponente entsteht derselbe Körper, wovon sich der Verfasser durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der Löslichkeitsverhältnisse und des N-Gehaltes überzeugte.

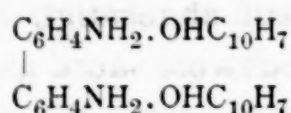
Brenzkatechin und Resorcin geben mit Benzidin keine schwer löslichen Additionsprodukte.

Da, wie bereits erwähnt, die beschriebene Verbindung quantitativ gebildet wird, untersuchte ich, ob und mit welcher Genauigkeit das Hydrochinon in seiner Lösung mittelst der Benzidinverbindung bestimmbar ist. 2g Benzidin wurden in kochendem Wasser gelöst und zu einer Lösung von 1.1g



Hydrochinon zufließen gelassen; das Produkt wurde nach einer Stunde auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, samt diesem über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 2.87 g statt der berechneten von 2.942 g, was einer Genauigkeit der Bestimmung von 97.6% entspricht.

## II. Benzidin — $\beta$ -Naphthol (1:2).



1.84 g Benzidin und 2.88 g  $\beta$ -Naphthol wurden in je 1 l kochenden Wassers gelöst und die Lösungen vereinigt. Das Produkt entsteht fast sofort in Form farbloser, schön irisierender Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erscheinen. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 177°, ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, in Benzol ist er schwer, in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig sehr leicht löslich. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0.1650 g Substanz gaben 0.4902 g CO<sub>2</sub> und 0.0880 g H<sub>2</sub>O.

0.2151 g Substanz gaben 10.6 cm<sup>3</sup> N bei 13° und 765 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C .....	81.4	81.0
H .....	5.9	5.98
N .....	5.9	5.9
O .....	6.8	—

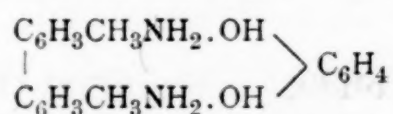
Eine entsprechende Verbindung im Verhältnis 1:1 herzustellen, gelang nicht; das Reaktionsprodukt war ein Gemisch des beschriebenen Körpers mit Benzidin.

Auch hier gelingt es, das  $\beta$ -Naphthol in einer Lösung annähernd mit Hilfe der Benzidinverbindung zu bestimmen. Da  $\alpha$ -Naphthol die beschriebene Reaktion nicht gibt, so versuchte ich, aus einem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol letzteres unter Anwendung eines Überschusses von Benzidin abzu-



scheiden. Je 1 g  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol wurden zusammen in 1.5 l Wasser heiß gelöst und darauf eine heiße Lösung von 2.1537 g Benzidin in 2 l Wasser einwirken gelassen. Nach einstündigem Stehen wurde der noch heiße Kolbeninhalt durch ein gewogenes und getrocknetes Filter filtriert. Durch das Filtrieren in der Wärme und die Anwendung der relativ großen Wassermengen wurde ein vorzeitiges Auskrystallisieren des überschüssigen Benzidins und des  $\alpha$ -Naphthols verhindert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde die Gewichtszunahme des Filters bestimmt; sie betrug 1.594 g statt der berechneten 1.6391 g, was einer Genauigkeit der Bestimmung 97.26% entspricht. Wie früher wurde auch hier das Reaktionsprodukt durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des N-Gehaltes als reine Additionsverbindung identifiziert.

### III. *o*-Tolidin—Hydrochinon (1 : 1).



2.1 g Tolidin in 2 l Wasser und 1.1 g Hydrochinon in wenig heißem Wasser gelöst, wurden vereinigt. Das Produkt krystallisiert nach einigen Stunden in Form farbloser Nadeln, die zu Büscheln vereinigt waren, aus. Leider läßt es sich in dieser Form nicht gewinnen, da gleichzeitig dunkelbraun gefärbte Zersetzungsprodukte entstehen, von denen es mechanisch nicht zu trennen ist. Auch ein Umkrystallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel, in dem die Zersetzungsprodukte unlöslich waren (Tetrachlorkohlenstoff) mißlang, da der Körper beim Kochen zersetzt wird. Es gelang schließlich, die Verbindung unter Vermeidung größerer Wärme, wenn auch in einer unscheinbareren als der ursprünglichen Form, auf folgende Weise rein zu erhalten:

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Scheidetrichter mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung von den unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und hierauf der Äther langsam abdestilliert. Der dunkel gefärbte Rückstand wurde bei gelinder Wärme in Benzol gelöst und der Körper mit Petroläther aus der filtrierten Lösung gefällt. Dieses Lösen und Fällen wurde

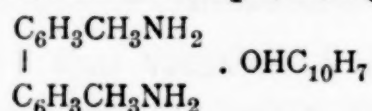
einige Male wiederholt und die Verbindung endlich in Form mikroskopischer Nadelchen von rötlicher Farbe erhalten. Sie beginnt bei  $140^{\circ}$  zu sintern und sich dunkel zu färben und schmilzt bei  $158^{\circ}$ . Der Körper ist sehr schwer in Wasser und Petroläther, wenig in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Toluol, leicht in Benzol und Chloroform und sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig löslich. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1431 g Substanz gaben 0.3888 g  $\text{CO}_2$  und 0.0907 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1744 g Substanz gaben  $13.2 \text{ cm}^3$  N bei  $13^{\circ}$  und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C .....	74.5	74.1
H .....	6.8	6.98
N .....	8.7	8.84
O .....	10.0	—

#### IV. Tolidin— $\alpha$ -Naphthol (1:1).



Die heißen Lösungen von 2.1 g Tolidin und 1.44 g  $\alpha$ -Naphthol wurden vereinigt, über Nacht stehen gelassen, das Produkt dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, rötlich gefärbte Nadelchen, die bei  $99^{\circ}$  schmelzen und in Wasser und Petroläther sehr schwer, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ziemlich löslich sind. Das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Produkt ergab folgende Analysenzahlen:

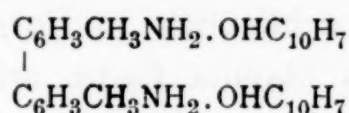
0.1343 g Substanz gaben 0.3970 g  $\text{CO}_2$  und 0.0817 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2012 g Substanz gaben  $13.4 \text{ cm}^3$  N bei  $20^{\circ}$  und 760 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C .....	80.9	80.62
H .....	6.7	6.8
N .....	7.9	7.7
O .....	4.5	—

Eine entsprechende Verbindung im Verhältnis 1:2 herzustellen, gelang nicht; das Reaktionsprodukt war ein Gemisch des beschriebenen Körpers mit  $\alpha$ -Naphthol.

### V. Tolidin— $\beta$ -Naphthol (1:2).



Die Verbindung wurde analog wie der Körper IV aus 2.1 g Tolidin und 2.88 g  $\beta$ -Naphthol erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung farblose glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erscheinen und sich nach längerem Aufbewahren grau färben. Die Verbindung schmilzt bei 96°, ist in Wasser und Petroläther sehr schwer, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ziemlich, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Essigäther und Eisessig sehr leicht löslich. Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0.1214 g Substanz gaben 0.3604 g  $\text{CO}_2$  und 0.072 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

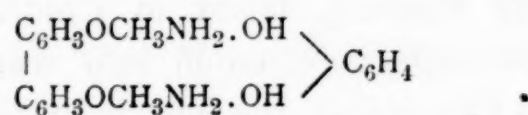
0.2227 g Substanz gaben 10.3  $\text{cm}^3$  N bei 14° und 743 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C .....	81.5	80.97
H .....	6.5	6.6
N .....	5.6	5.4
O .....	6.4	—

Eine analoge Verbindung im Verhältnis 1:1 herzustellen, gelang nicht.

### VI. Dianisidin—Hydrochinon (1:1).



Die Lösungen von 2.4 g Dianisidin in 2 l und von 1.1 g Hydrochinon in 20  $\text{cm}^3$  heißen Wassers wurden vereinigt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisiert die Verbindung in



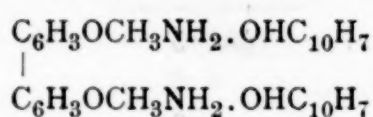
großen Krystallaggregaten aus, ist aber durch gleichzeitig entstandene, dunkelbraun gefärbte Zersetzungsprodukte verunreinigt. Der bei der Reinigung der Verbindung III eingeschlagene Weg bewährte sich auch hier als der zweckmäßigste. Nach mehrmaliger Fällung der Benzollösung mit Petroläther wurde die Substanz schließlich in Form farnkrautähnlicher Krystallaggregate von blaßlila Farbe erhalten. Sie schwärzt sich bei zirka  $150^{\circ}$  und schmilzt unter Zersetzung bei  $157^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich löslich in Benzol und warmem Toluol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Chloroform und sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Methylalkohol, Essigäther und Eisessig. Die zuerst an der Luft, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Analysenresultate:

0·1440 g Substanz gaben 0·3560 g  $\text{CO}_2$  und 0·0842 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·2091 g Substanz gaben 14  $\text{cm}^3$  N bei  $12^{\circ}$  und 754 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C .....	67·8	67·43
H .....	6·2	6·4
N .....	7·9	7·96
O .....	18·1	—

#### VII. Dianisidin— $\beta$ -Naphthol (1:2).



Die Verbindung wurde analog wie die bereits beschriebenen Körper aus den Lösungen von 2·4 g Dianisidin in 2 l und von 2·88 g  $\beta$ -Naphthol in 1 l Wasser erhalten. Das Produkt krystallisiert in schönen langen, rötlich gefärbten Nadeln, schmilzt bei  $96^{\circ}$ , löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig, leicht in Chloroform und Toluol, ziemlich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig in Wasser und ist unlöslich in Petroläther. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0·1436 g Substanz gaben 0·4012 g  $\text{CO}_2$  und 0·0812 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·2403 g Substanz gaben 11·4  $\text{cm}^3$  N bei  $17^{\circ}$  und 746 mm Druck.

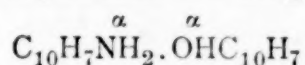


In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{34}H_{32}N_2O_4$	Gefunden
C .....	76.7	76.2
H .....	6.0	6.2
N .....	5.3	5.4
O .....	12.0	—

Dianidisin gibt mit  $\beta$ -Naphthol im Verhältnis 1:1 keine und mit  $\alpha$ -Naphthol weder in diesem, noch im Verhältnis 1:2 eine Verbindung.

### VIII. $\alpha$ -Naphthylamin— $\alpha$ -Naphthol (1:1).



Die Verbindung wurde analog wie die bisher beschriebenen Körper aus 2.86 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 2 l und 2.88 g  $\alpha$ -Naphthol in 1 l Wasser hergestellt. Das Additionsprodukt scheidet sich über Nacht in Form von schönen, langen, blaßlila gefärbten Nadeln ab. Dieselben schmelzen bei 60°, lösen sich sehr leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und sind unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferte der Körper folgende Resultate:

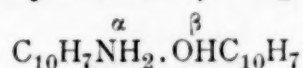
0.1503 g Substanz gaben 0.4581 g CO<sub>2</sub> und 0.0838 g H<sub>2</sub>O.

0.2203 g Substanz gaben 9.0 cm<sup>3</sup> N bei 12° und 754 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$	Gefunden
C .....	83.6	83.07
H .....	5.9	6.1
N .....	4.9	4.86
O .....	5.6	—

### IX. $\alpha$ -Naphthylamin— $\beta$ -Naphthol (1:1).



Der Körper wurde den bereits beschriebenen analog aus 2.86 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 2 l und 2.88 g  $\beta$ -Naphthol in 1 l Wasser dargestellt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisiert

das Produkt aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, glänzende, rosa gefärbte Schüppchen, die bei 73 bis 74° schmelzen und in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ziemlich, in Petroläther wenig und in Wasser fast unlöslich sind. Analysenresultate:

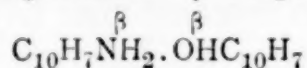
0·1536 g Substanz gaben 0·4697 g CO<sub>2</sub> und 0·0845 g H<sub>2</sub>O.

0·2565 g Substanz gaben 10·4 cm<sup>3</sup> N bei 13° und 758 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für <u>C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO</u>	<u>Gefunden</u>
C .....	83·6	83·4
H .....	5·9	6·05
N .....	4·9	4·83
O .....	5·6	—

α-Naphthylamin gibt weder mit α-, noch mit β-Naphthol andere Verbindungen als die beschriebenen im Verhältnis 1 : 1.

#### X. β-Naphthylamin—β-Naphthol (1 : 1).



Der Körper entsteht aus den vereinigten Lösungen von 2·86 g β-Naphthylamin in 1 l und 2·88 g β-Naphthol in 1 l Wasser. Er bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose Schüppchen, die sich nach längerem Aufbewahren rötlich färben. Die Verbindung schmilzt bei 125 bis 126° und ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, löslich in Toluol, leicht löslich in Chloroform und in heißem Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig. Ergebnisse der Elementaranalyse:

0·1626 g Substanz gaben 0·4970 g CO<sub>2</sub> und 0·0884 g H<sub>2</sub>O.

0·2558 g Substanz gaben 10·6 cm<sup>3</sup> N bei 15° und 758 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für <u>C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO</u>	<u>Gefunden</u>
C .....	83·6	83·36
H .....	5·9	5·98
N .....	4·9	4·9
O .....	5·6	—

$\beta$ -Naphthylamin gibt mit  $\alpha$ -Naphthol und auch, ebenso wie  $\alpha$ -Naphthylamin, mit Hydrochinon kein schwer lösliches Additionsprodukt.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Anfärbungsversuche mit Krystallviolett und Krystallponceaufarbsäure zusammengestellt.

Tabelle I.

Verbindung	Krystallviolett	Krystallponceaufarbsäure	Verbindung	Krystallviolett	Krystallponceaufarbsäure
I	—	+	VI	+	+
II	—	+	VII	+	1
III	+	+	VIII	+	1
IV	+	+	IX	+	+
V	+	+	X	+	—

Die Tabellen II und III enthalten die Farb- und Fällungsreaktionen, welche die beschriebenen zehn Verbindungen und ihre Komponenten mit zehnprozentiger Eisenchloridlösung liefern.

Tabelle II.

Verbindung	+ 1 Tropfen $\text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_3$ im Überschuß	beim Erhitzen
Hydrochinon ..	blaugrün	braun bis gelb	braune Lösung
$\alpha$ -Naphthol ....	violett	weißer Niederschl.	schmutzfarb. Niederschl.
$\beta$ -Naphthol ....	blaugrün	gelb, Trübung	brauner Niederschl.
Benzidin .....	dunkelgrün	gelb	schmutzfarb. Niederschl.
Tolidin .....	purpurrot	unverändert	dunkelbraune Lösung
Dianisidin .....	gelb	dunkelrot	unverändert
$\alpha$ -Naphthylamin	braun	blauviolett	rotviolett, rotbraun, dunkelbrauner Niederschl.
$\beta$ -Naphthylamin	keine Reaktion	keine Reaktion	schmutzfarb. Niederschl.

<sup>1</sup> Bei den Verbindungen VII und VIII zeigte sich die eingangs erwähnte Erscheinung. Es werden offenbar die Substanzen beim Schütteln mit der Farbsäurelösung zerlegt, da trotz sorgfältigsten Auswaschens neben ungefärbten auch gefärbte Krystalle zurückblieben.

Tabelle III.

Verbindung	+ 1 Tropfen $\text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_3$ im Überschuß	beim Erhitzen
I	—	—	rotbraun, dunkler Niederschlag
II	gelbgrün	grün	braun, schwarzer Niederschlag
III	grün	orangerot	gelbbrauner Niederschlag
IV	braun	rot	gelbbrauner Niederschlag
V	blaugrün	dunkelbraun	schmutziggrüner Niederschlag
VI	gelb	purpurn	gelber Niederschlag
VII	blaugrün	purpurn	dunkel gefärbter Niederschlag
VIII	weißer Niederschlag	graublau	—
IX	grün	—	blauer flockiger Niederschlag
X	gelbgrün	gelb	grüner Niederschlag

Die hiermit begonnene Arbeit soll fortgesetzt und auf ein Studium der Einwirkung von Phenolen auf basische Farbstoffe ausgedehnt werden.

Schließlich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida für die mir erteilten Anregungen und Ratschläge ergebenst zu danken.



# Über ein äskulinspaltendes Enzym und über ein fettspaltendes Enzym in *Aesculus Hippocastanum* L.

von

Dr. Wilhelm Sigmund,

*k. k. Realschulprofessor, Privatdozent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

## Das äskulinspaltende Enzym.

Die erste und, soweit mir bekannt, die einzige Beobachtung über eine enzymatische Äskulinspaltung bei *Aesculus* machte Weewers,<sup>1</sup> welcher dieselbe bei einem Kaltwasserextrakte der Roßkastanienrinde wahrnahm; doch wurde die Frage nicht weiter untersucht.<sup>2</sup>

Es ist mir gelungen, in einigen Organen der Roßkastanie, *Aesculus Hippocastanum* L., ein äskulinspaltendes Enzym nachzuweisen.

Untersucht wurden insbesondere die Rinde, die Knospen, die Blätter, die Blüten und die Früchte, von den letzteren gesondert die Samenkapseln, die Samen im ganzen, die Samenschalen und die Cotyledonen. Die Samen wurden sowohl im ruhenden als auch im keimenden Zustande auf ein äskulinspaltendes Enzym geprüft; von den keimenden Samen wurden wieder die Würzelchen, die Stengelchen und die Cotyledonen gesondert untersucht. Die betreffenden Pflanzenteile wurden teils frisch, teils lufttrocken möglichst zerkleinert (durch Zerschneiden, Mahlen, Verreiben etc.), die zerkleinerten Organe

<sup>1</sup> Th. Weewers, Die physiologische Bedeutung einiger Glykoside. Jahrb. f. wiss. Botanik, 39. Bd. (1904), p. 229.

<sup>2</sup> F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, II. Bd., p. 563.

mit Wasser unter Zusatz von Chloroform 20 bis 40 Stunden<sup>1</sup> bei Zimmertemperatur extrahiert.

Zu Versuchszwecken wurden der Organbrei, der filtrierte wässerige Extrakt und die aus dem letzteren isolierte enzymhaltige Substanz benützt. Zur Isolierung des Enzyms wurde der filtrierte Auszug mit Alkohol gefällt, der Niederschlag rasch an der Saugpumpe filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 30° C. im Trockenschrank oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Einwirkungsdauer des Extraktes, beziehungsweise des Enzyms auf Äskulin betrug 24 Stunden bis 10 Tage bei 30° C. Um die Mitwirkung von Mikroorganismen auszuschließen, wurden sämtliche Versuche unter reichlichem Zusatz von Toluol, meist aber von Chloroform ausgeführt; bei längerer Versuchsdauer wurden die Antiseptika erneuert. Die Abwesenheit von Bakterien konnte auch mikroskopisch festgestellt werden.

Jeder Versuch war von einem Kontrollversuch begleitet, indem nicht nur der normale, aktive Organextrakt, beziehungsweise das daraus isolierte aktive Enzym auf Äskulin einwirkte, sondern gleichzeitig und unter den vollkommen gleichen Versuchsbedingungen der gekochte Extrakt, respektive die gekochte Enzymlösung auf Äskulin wirksam war. Dabei konnte, falls eine Spaltung des Äskulins eintrat, diese nur bei dem aktiven Extrakt oder Enzym, nicht aber bei dem Kontrollversuch beobachtet werden, wodurch die Enzymnatur der erfolgten Äskulinspaltung sichergestellt war.

Die Untersuchung der Spaltungsprodukte des Äskulins, des Äskuletins und der Glukose geschah auf folgende Weise: Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde der Inhalt des Versuchsgefäßes kalt filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit heißem Alkohol behandelt und die Lösung auf Äskuletin geprüft.

Zur Erkennung des Äskuletins dienten folgende Reaktionen: die Grünfärbung mit Eisenchlorid, auf Zusatz von Ammoniak rot; die Gelbfärbung mit Kali- oder Natronlauge; die gelbe

---

<sup>1</sup> Je nach der Beschaffenheit des Materials in frisch gepflücktem Zustande kürzere, in lufttrockenem Zustande längere Zeit.

Fällung mit Bleiacetat. Die Intensität der Grünfärbung mit Eisenchlorid ließ auch bei Einhaltung vollkommen gleicher Versuchsbedingungen eine beiläufige Beurteilung der Stärke der erfolgten Äskulinspaltung zu, indem sich die Lösung bei gleicher Menge und gleicher Konzentration der einwirkenden Stoffe je nach der Intensität der erfolgten Äskulinspaltung gelblichgrün, rein hellgrün, grasgrün bis intensiv dunkelgrün färbte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren konnten aus der äskuletinhaltigen Lösung feine, glänzende Nadeln dargestellt werden, deren Identität mit Äskuletin durch die oben genannten Reaktionen festgestellt werden konnte, außerdem wurde auch zur Kontrolle die Bestimmung des Schmelzpunktes herangezogen.

Das zuerst erhaltene Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit heißem Alkohol behandelt, wobei das Enzym ungelöst blieb, während die eventuellen Spaltungsprodukte des Äskulins, das Äskuletin und die Glukose, in Lösung gingen; ein Teil der Glukose blieb, da in Alkohol schwer löslich, im Rückstande und wurde daraus durch Wasser extrahiert. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat abermals auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt, wodurch eine wenn auch unvollständige Trennung des Äskuletins von der Glukose bewirkt wurde, indem neben der Glukose auch ein geringer Teil des Äskuletins in Lösung ging, der größere Teil blieb aber auf dem Filter zurück; dieser wurde mit Alkohol behandelt und die Lösung auf Äskuletin untersucht.

Im Filtrat wurde nach den gebräuchlichen Methoden, wobei insbesondere die Trommer'sche in Anwendung kam, auf Glukose geprüft. Bei einer stattgefundenen Äskulinspaltung färbte sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Natronlauge intensiv gelb infolge des in der Lösung gleichzeitig enthaltenen Äskuletins; bei dem Kontrollversuch mit dem gekochten Enzym trat diese intensive Gelbfärbung nicht auf, die betreffende Flüssigkeit färbte sich nur hell strohgelb, bedingt durch das unzersetzte Äskulin; auch die anderen Reaktionen auf Äskuletin ergaben bei den Versuchen mit dem gekochten Enzym ein negatives Resultat. Auch die Reaktion auf Glukose lieferte bei den Ver-



suchen mit dem normalen Enzym bei erfolgter Spaltung des zugesetzten Äskulins stets ein positives Ergebnis, die Reaktion verlief rasch und intensiv; bei den Kontrollversuchen dagegen blieb die Glukosereaktion entweder gänzlich aus oder sie erfolgte erst nach längerer Zeit und minder intensiv.

### Versuche mit der Rinde.

Untersucht wurde die Rinde der Zweige und der Wurzeln. Die Rinde der Zweige wurde in allen Jahreszeiten, im Frühjahr, Sommer, Herbst und Winter, die Rinde der Wurzeln im Frühjahr (März) auf ein äskulinspaltendes Enzym geprüft. Die meisten Versuche wurden mit der im Mai und Juni entnommenen Rinde ausgeführt.

Die mit der Rinde der Zweige ausgeführten Versuche ergaben, daß in derselben in allen Jahreszeiten ein auf Äskulin wirksames Enzym enthalten war. Selbst aus der im Winter (am 22. Dezember) gesammelten Rinde konnte noch ein äskulinspaltendes Enzym isoliert werden, welches zwar, was Geschwindigkeit und Intensität der Äskulinspaltung anbelangt, hinter den in den anderen Jahreszeiten hergestellten Enzympräparaten zurückblieb, aber trotzdem eine deutlich nachweisbare äskulinspaltende Wirkung erkennen ließ. Während nämlich die aus den im Frühjahr, Sommer und Herbst entnommenen Rinden hergestellten Enzympräparate bereits nach 24 Stunden eine deutliche Spaltung des zugesetzten Äskulins bewirkten, die sich mit zunehmender Versuchsdauer steigerte, so spaltete z. B. ein Enzympräparat vom 8. Oktober nach dreitägiger Einwirkungsdauer 45·17% des zugesetzten Äskulins, konnte bei dem aus der Winterrinde isolierten Enzym nach 24stündiger Einwirkungsdauer nur eine minimale Spaltung beobachtet werden; doch nahm die Intensität der Äskulinspaltung innerhalb der siebentägigen Versuchsdauer von Tag zu Tag zu, wie die vergleichenden kolorimetrischen Beobachtungen ergaben.

Bei den Versuchen mit der Wurzel<sup>1</sup> wurden die dünnen Wurzeln bis zur Federkielstärke im ganzen zerkleinert und bei den dickeren Wurzeln bloß die Rinde verarbeitet. Die Versuche

---

<sup>1</sup> Die Wurzel wurde anfangs März einem älteren Baume entnommen.



ergaben, daß die Einwirkung auf Äskulin eine viel schwächere war als bei der Rinde der Zweige.

### **Versuche mit den Knospen.**

Es wurden sowohl die Frühjahrs- als auch die Herbstknospen auf die Gegenwart eines äskulinspaltenden Enzyms untersucht. Die wässerigen Extrakte wurden aus den nach Entfernung der harzigen Schuppenblätter zerkleinerten Knospen hergestellt. Weder die Extrakte noch die daraus durch Alkohol isolierte Substanz bewirkte eine Spaltung des zugesetzten Äskulins, selbst nach neuntägiger Versuchsdauer nicht.

### **Versuche mit den Blättern und Blüten.**

Die Versuche mit den Kaltwasserextrakten der Blätter und mit dem daraus durch Fällung mit Alkohol erhaltenen Körper ergaben bei ihrer Einwirkung auf Äskulin ein vorwiegend negatives Resultat; erst bei längerer Einwirkungsdauer trat in einzelnen Fällen ein schwach positives Ergebnis auf.

Während bei den gleichzeitig und unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführten Versuchen mit den Rindenextrakten und mit dem daraus isolierten Enzym bereits nach 24 Stunden eine deutliche Spaltung des zugesetzten Äskulins beobachtet wurde, konnte in derselben Zeit bei den Versuchen mit den Blättern eine Äskulinspaltung nicht nachgewiesen werden. Erst am vierten oder fünften Tage trat mitunter eine kaum merkliche Spaltung ein und selbst nach 10 Tagen war die Spaltung noch sehr gering.

Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die Versuche mit den Blüten.

### **Versuche mit den Früchten.**

#### **Die Samenkapseln.**

Die Versuche mit der stacheligen Fruchthülle ergaben durchwegs ein negatives Resultat. Weder der aus den zerkleinerten Kapseln erhaltene wässrige Extrakt noch der aus demselben durch Alkohol isolierte Körper vermochte das zugesetzte Äskulin zu spalten, selbst nach einer Einwirkungsdauer von 9 Tagen nicht.

## Die Samen.

### I. Ruhende Samen.

#### 1. Die Samen im ganzen.

Die aus den gemahlenden Samen hergestellten Extrakte und das daraus isolierte Enzym ergaben in den wiederholt ausgeführten Versuchen bei ihrer Einwirkung auf Äskulin durchwegs positive Resultate. Insbesondere ergaben die mit dem isolierten Enzym ausgeführten Versuche bei verschiedener Konzentration der Enzymlösungen und bei verschiedener Versuchsdauer, daß bereits sehr verdünnte Lösungen (0·1 prozentige)<sup>1</sup> auf Äskulin wirksam waren und daß schon nach 24 Stunden die erfolgte Spaltung des zugesetzten Äskulins nachgewiesen werden konnte.

Ein quantitativ ausgeführter Versuch ergab folgendes Resultat: 0·5 g des aus dem wässerigen Extrakte durch Alkohol isolierten Enzyms wurden in 40 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, die Lösung mit 0·2 g Äskulin versetzt und 40 Tropfen Chloroform hinzugefügt. Nach dreitägiger Einwirkungsdauer der Enzymlösung auf Äskulin bei 30° C. wurden nach wiederholtem Umkrystallisieren 0·0410 g Äskuletin erhalten; diese Menge entspricht 0·07677 g gespaltenen Äskulins, es wurden mithin von den zugesetzten 0·2 g Äskulin 38·38% gespalten.

#### 2. Die Cotyledonen.

(Die geschälten Samen.)

Die geschälten und gemahlenden Roßkastaniensamen waren in Form eines Breies, dann in Form des filtrierten Extraktes und endlich in Form des aus letzterem durch Alkohol isolierten Enzyms auf Äskulin wirksam. In allen Fällen konnte eine enzymatische Spaltung des zugesetzten Äskulins nachgewiesen werden. Das isolierte Enzym bewirkte noch in 0·1 prozentiger<sup>1</sup> Lösung nach 24 Stunden eine nachweisbare Spaltung des Äskulins.

<sup>1</sup> In Wirklichkeit war der Verdünnungsgrad der äskulinspaltenden Enzymlösung ein noch viel größerer, weil das nach der oben angegebenen Methode erhaltene Enzympräparat nicht aus dem äskulinspaltenden Enzym allein bestand, sondern noch andere durch Alkohol fällbare Stoffe enthielt, darunter auch verschiedene andere Enzyme.

### 3. Die Samenschalen.

Die von den Cotyledonenresten sorgfältig befreiten Samenschalen wurden fein gemahlen und wirkten wie bei den Versuchen mit den Cotyledonen als Brei, als filtrierter Extrakt und als isoliertes Enzym auf Äskulin ein. Die äskulinspaltende Kraft war in jeder Beziehung der der Cotyledonen vollkommen gleich.

### II. Keimende Samen.

Die gekeimten Roßkastaniensamen, deren Würzelchen 18 bis 31 *cm* und deren Stengelchen 5 bis 11 *cm* lang waren, wurden in frischem Zustande zerkleinert und 24 Stunden unter Chloroformzusatz extrahiert, und zwar gesondert die Stengel, die Wurzeln und die Cotyledonen. Sowohl die erhaltenen Extrakte als auch die aus demselben durch Fällung mit Alkohol getrennten Substanzen wurden auf ihre äskulinspaltende Wirkung untersucht.

Die Versuche ergaben, daß der aus den Stengeln der jungen Keimpflanzen erhaltene Extrakt und der daraus durch Alkohol isolierte Körper bei einer 7tägigen Versuchsdauer ohne Einwirkung auf Äskulin war; daß dagegen die Wurzeln und die Cotyledonen der Keimpflänzchen ein auf Äskulin wirksames Enzym enthielten.

### Versuche mit Amygdalin.

Es wurde weiterhin untersucht, ob die beobachtete Spaltung des Äskulins auf ein spezifisch äskulinspaltendes Enzym zurückzuführen ist oder ob es sich hierbei um die Wirkung eines schon bekannten Enzyms handelt; insbesondere würde hier eine Amygdalase in Betracht kommen, indem Emulsin und andere amygdalinspaltende Enzyme im Pflanzenreich weitverbreitet sind und Emulsin die Fähigkeit besitzt, Äskulin in Glukose und Äskuletin zu spalten.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden die als auf Äskulin wirksam erkannten Extrakte und die daraus isolierten äskulinspaltenden Enzyme mit Amygdalin zusammengebracht; die Versuchsanordnung war analog wie bei den Versuchen mit Äskulin. Als Kontrollversuch wurde stets eine entsprechend kon-



zentrierte Emulsinlösung<sup>1</sup> verwendet, die unter denselben Versuchsbedingungen wie das äskulinspaltende Enzym auf Amygdalin wirkte. Die Prüfung auf Blausäure erfolgte sowohl nach der Berlinerblaumethode als auch nach der Ferrirhodanidreaktion.

Bei Einwirkung des Rindenextraktes (der Zweige) auf Amygdalin konnte selbst nach achttägiger Versuchsdauer keine Blausäure nachgewiesen werden, weder dem Geruche nach noch nach der Berlinerblaureaktion; während bei dem Kontrollversuch mit Emulsin bereits nach einigen Stunden ein deutlicher Geruch nach Blausäure, beziehungsweise Bittermandelöl beobachtet wurde und die Blausäure auch auf chemischem Wege durch Überführung in Berlinerblau nachgewiesen werden konnte.

Es wurde sodann die Wirkung des aus der Roßkastanienrinde isolierten äskulinspaltenden Enzyms auf Amygdalin untersucht; gleichzeitig wirkte Emulsin (Merck) in gleicher Konzentration auf gleich viel Amygdalin unter denselben Versuchsbedingungen ein. Auch hier trat bei dem Versuch mit Emulsin bereits nach kurzer Zeit der Geruch nach Blausäure auf, während bei dem Versuche mit dem äskulinspaltenden Enzym während der ganzen neuntägigen Versuchsdauer kein Geruch nach Blausäure, beziehungsweise Bittermandelöl beobachtet werden konnte. Nach zwei Tagen wurden gleiche Mengen der beiden Parallelversuche nach der Sulfocyaneisenreaktion auf Blausäure geprüft: bei Emulsin mit ausgesprochen positivem, bei dem äskulinspaltenden Enzym dagegen mit vollkommen negativem Erfolg. Auch bei den weiterhin teils nach der Ferrirhodanid-, teils nach der Berlinerblaureaktion ausgeführten Prüfungen reagierte nur die Lösung bei Emulsin auf Blausäure, nicht aber die beim äskulinspaltenden Enzym.

Ein aus Roßkastaniensamen hergestellter verdünnter wässriger Extrakt bewirkte bei seiner Einwirkung auf Amygdalin nach 48 Stunden keine Spaltung, es konnte weder nach der Berlinerblaureaktion noch nach der empfindlicheren Ferrirhodanidprobe Blausäure nachgewiesen werden; erst am sechsten Tage wurden Spuren von Blausäure sichergestellt, indem sich die Lösung beim Prüfen auf Ferrirhodanid orangegelb färbte.

---

<sup>1</sup> Emulsin von E. Merck in Darmstadt.



Das aus den Roßkastaniensamen isolierte Enzym bewirkte in einprozentiger Lösung nach 24stündiger Einwirkung auf Amygdalin noch keine Spaltung, während Emulsin, bei gleicher Menge und Konzentration auf gleich viel Amygdalin unter denselben Versuchsbedingungen wirkend, bereits bei der nach achtstündiger Einwirkung vorgenommenen Prüfung Blausäure erkennen ließ. Erst am vierten Versuchstage konnten sehr geringe Mengen von Blausäure nachgewiesen werden, indem sich bei der Prüfung auf Berlinerblau die Lösung gelblichgrün färbte und nach einiger Zeit ein schwacher blauer Niederschlag entstand, während bei dem Kontrollversuch mit Emulsin gleich ein reichlicher blauer Niederschlag auftrat.

Diese schwach amygdalinspaltende Wirkung kommt aber nur den Cotyledonen zu, denn die Samenschalen allein bewirkten selbst in Form eines konzentrierten Extraktes innerhalb einer sechstägigen Versuchsdauer keine Spaltung des zugesetzten Amygdalins.

Die Versuche mit Amygdalin ergeben, daß in der Rinde und in den Samenschalen von *Aesculus* kein auf Amygdalin wirksames Enzym vorhanden ist und daß daher das in der Rinde und in den Samenschalen der Roßkastanie vorhandene äskulinspaltende Enzym keine Amygdalase ist.

Aber auch bei den Samen kann das äskulinspaltende Enzym nicht identisch sein mit dem die Spaltung des Amygdalins bewirkenden Enzym; denn, während das aus den Samen isolierte Enzym schon in 0·1prozentiger Lösung bereits nach 24stündiger Einwirkung das zugesetzte Äskulin spaltete, bewirkte dasselbe Enzym selbst in 1prozentiger Lösung nach 24 Stunden noch keine Spaltung des zugesetzten Amygdalins, dieselbe trat vielmehr erst nach viertägiger Einwirkung auf.

In der Rinde und in den Samenschalen ist zweifellos ein äskulinspaltendes Enzym vorhanden; bezüglich der Cotyledonen ist der direkte Beweis für die Existenz eines spezifisch äskulinspaltenden Enzyms nicht erbracht, insbesondere auch mit Rücksicht auf die im folgenden beschriebenen Versuche, die aber wieder andererseits zugunsten eines spezifisch äskulinspaltenden Enzyms in der Rinde und in den Samenschalen von *Aesculus* sprechen.

zentrierte Emulsinlösung<sup>1</sup> verwendet, die unter denselben Versuchsbedingungen wie das äskulinspaltende Enzym auf Amygdalin wirkte. Die Prüfung auf Blausäure erfolgte sowohl nach der Berlinerblaumethode als auch nach der Ferrirhodanidreaktion.

Bei Einwirkung des Rindenextraktes (der Zweige) auf Amygdalin konnte selbst nach achttägiger Versuchsdauer keine Blausäure nachgewiesen werden, weder dem Geruche nach noch nach der Berlinerblaureaktion; während bei dem Kontrollversuch mit Emulsin bereits nach einigen Stunden ein deutlicher Geruch nach Blausäure, beziehungsweise Bittermandelöl beobachtet wurde und die Blausäure auch auf chemischem Wege durch Überführung in Berlinerblau nachgewiesen werden konnte.

Es wurde sodann die Wirkung des aus der Roßkastanienrinde isolierten äskulinspaltenden Enzyms auf Amygdalin untersucht; gleichzeitig wirkte Emulsin (Merck) in gleicher Konzentration auf gleich viel Amygdalin unter denselben Versuchsbedingungen ein. Auch hier trat bei dem Versuch mit Emulsin bereits nach kurzer Zeit der Geruch nach Blausäure auf, während bei dem Versuche mit dem äskulinspaltenden Enzym während der ganzen neuntägigen Versuchsdauer kein Geruch nach Blausäure, beziehungsweise Bittermandelöl beobachtet werden konnte. Nach zwei Tagen wurden gleiche Mengen der beiden Parallelversuche nach der Sulfocyaneisenreaktion auf Blausäure geprüft: bei Emulsin mit ausgesprochen positivem, bei dem äskulinspaltenden Enzym dagegen mit vollkommen negativem Erfolg. Auch bei den weiterhin teils nach der Ferrirhodanid-, teils nach der Berlinerblaureaktion ausgeführten Prüfungen reagierte nur die Lösung bei Emulsin auf Blausäure, nicht aber die beim äskulinspaltenden Enzym.

Ein aus Roßkastaniensamen hergestellter verdünnter wässriger Extrakt bewirkte bei seiner Einwirkung auf Amygdalin nach 48 Stunden keine Spaltung, es konnte weder nach der Berlinerblaureaktion noch nach der empfindlicheren Ferrirhodanidprobe Blausäure nachgewiesen werden; erst am sechsten Tage wurden Spuren von Blausäure sichergestellt, indem sich die Lösung beim Prüfen auf Ferrirhodanid orangegelb färbte.

<sup>1</sup> Emulsin von E. Merck in Darmstadt.

Das aus den Roßkastaniensamen isolierte Enzym bewirkte in einprozentiger Lösung nach 24stündiger Einwirkung auf Amygdalin noch keine Spaltung, während Emulsin, bei gleicher Menge und Konzentration auf gleich viel Amygdalin unter denselben Versuchsbedingungen wirkend, bereits bei der nach achtstündiger Einwirkung vorgenommenen Prüfung Blausäure erkennen ließ. Erst am vierten Versuchstage konnten sehr geringe Mengen von Blausäure nachgewiesen werden, indem sich bei der Prüfung auf Berlinerblau die Lösung gelblichgrün färbte und nach einiger Zeit ein schwacher blauer Niederschlag entstand, während bei dem Kontrollversuch mit Emulsin gleich ein reichlicher blauer Niederschlag auftrat.

Diese schwach amygdalinspaltende Wirkung kommt aber nur den Cotyledonen zu, denn die Samenschalen allein bewirkten selbst in Form eines konzentrierten Extraktes innerhalb einer sechstägigen Versuchsdauer keine Spaltung des zugesetzten Amygdalins.

Die Versuche mit Amygdalin ergeben, daß in der Rinde und in den Samenschalen von *Aesculus* kein auf Amygdalin wirksames Enzym vorhanden ist und daß daher das in der Rinde und in den Samenschalen der Roßkastanie vorhandene äskulinspaltende Enzym keine Amygdalase ist.

Aber auch bei den Samen kann das äskulinspaltende Enzym nicht identisch sein mit dem die Spaltung des Amygdalins bewirkenden Enzym; denn, während das aus den Samen isolierte Enzym schon in 0·1prozentiger Lösung bereits nach 24stündiger Einwirkung das zugesetzte Äskulin spaltete, bewirkte dasselbe Enzym selbst in 1prozentiger Lösung nach 24 Stunden noch keine Spaltung des zugesetzten Amygdalins, dieselbe trat vielmehr erst nach viertägiger Einwirkung auf.

In der Rinde und in den Samenschalen ist zweifellos ein äskulinspaltendes Enzym vorhanden; bezüglich der Cotyledonen ist der direkte Beweis für die Existenz eines spezifisch äskulinspaltenden Enzyms nicht erbracht, insbesondere auch mit Rücksicht auf die im folgenden beschriebenen Versuche, die aber wieder andererseits zugunsten eines spezifisch äskulinspaltenden Enzyms in der Rinde und in den Samenschalen von *Aesculus* sprechen.



### Das fettspaltende Enzym.

In den Samen der Roßkastanie wurde eine Lipase nachgewiesen, jedoch nur in den Cotyledonen, denn, wie die auch getrennt, d. h. mit den Samenschalen allein und mit den Cotyledonen für sich ausgeführten Versuche ergaben, fand eine Spaltung des zugesetzten Fettes nur bei den Versuchen mit den Cotyledonen statt, nicht aber bei den Versuchen mit den Samenschalen. Ebenso ergaben auch die Versuche mit der Rinde und den Blättern keine Fettspaltung.

Als Versuchsfett wurde Olivenöl benützt, welches mit dem Organbrei, mit dem wässrigen Extrakt oder mit dem isolierten enzymhaltigen Körper, im letzteren Fall unter Zusatz von etwas Wasser, zu einer Emulsion vermischt wurde; als Antiseptikum wurde Toluol, meist aber Chloroform verwendet; die Versuchstemperatur war wie bei den bisherigen Versuchen 30° C.

Um die enzymatische Fettspaltung sicherzustellen, wurde jeder Versuch doppelt ausgeführt, mit dem normalen und mit dem gekochten enzymhaltigen Körper. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde der Inhalt des Versuchsgefäßes mit der fünffachen Menge Alkohol geschüttelt, mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung als Indikator versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge unter wiederholtem Schütteln bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Da jeder Parallelversuch unter den vollkommen gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurde, so ergab die Differenz in der verbrauchten Menge  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge zwischen dem Versuch mit dem aktiven und mit dem gekochten Enzym die Menge der enzymatisch gespaltenen Fettsäure.

Die Versuche mit den Roßkastaniensamen, sowohl die mit den Extrakten als auch die mit dem isolierten Enzym, ergaben je nach der Menge des enzymhaltigen Körpers und je nach der Versuchsdauer durchwegs eine mehr oder minder erhebliche Differenz. So betrug z. B. bei Einwirkung von je 0.2 g des aus den Roßkastaniensamen isolierten Enzyms und je 4 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von gleichen Mengen Chloroform auf je 2.7 g Olivenöl nach 5 Tagen die Differenz zwischen aktivem und



gekochtem Enzym  $4.5\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend  $127.0\text{ mg}$  enzymatisch gespaltener Ölsäure.

Dieser Befund, daß in den Roßkastaniensamen ein fettspaltendes Enzym vorkommt, gab Veranlassung, zu untersuchen, ob die Lipasen nicht Äskulin zu spalten vermögen. Zu diesem Zwecke ließ ich die aus den Samen von *Ricinus communis* durch Alkohol isolierte lipasehaltige Substanz unter denselben Versuchsbedingungen wie oben auf Äskulin einwirken; tatsächlich konnte ich eine Spaltung des zugesetzten Äskulins in Äskuletin und Glukose nachweisen.

Es entstand nun die Frage, ob die früher beobachtete Spaltung des Äskulins durch verschiedene Organe von *Aesculus Hippocastanum* nicht durch eine Lipase verursacht wurde. Zur Entscheidung dieser Frage ließ ich zunächst die Cotyledonen (die geschälten Samen) für sich und die von den Cotyledonenresten vollkommen befreiten Samenschalen allein auf Olivenöl einwirken.

Diese Versuche ergaben, daß nur die Cotyledonen eine Fettspaltung bewirkten, nicht aber die Samenschalen.

Bei den Versuchen mit den Samenschalen war die Menge der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge bei dem aktiven und dem gekochten Enzym entweder gleich oder die Differenz so gering (durchschnittlich  $0.1\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge), daß sie als innerhalb der Fehlergrenzen liegend angesehen werden konnte.

Bei den Versuchen mit den Cotyledonen dagegen war die Menge der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge bei normalem Versuch durchwegs wesentlich größer als beim Versuch mit dem gekochten enzymhaltigen Körper, wie z. B. folgender Parallelversuch mit dem aktiven und gekochten Enzym zeigt: Je  $0.4\text{ g}$  des aus den geschälten Roßkastaniensamen durch Alkohol isolierten Enzyms wirkten auf je  $4.5\text{ g}$  Olivenöl bei Gegenwart von gleich viel Chloroform bei  $30^\circ\text{C}$ . Die am siebenten Versuchstage vorgenommene Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge ergab beim Versuche mit dem aktiven Enzym den Verbrauch von  $12.8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge zur Neutralisation, beim gekochten Enzym dagegen nur  $4.2\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge. Die Differenz betrug demnach

$8.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend  $242.8 \text{ mg}$  enzymatisch gespaltener Ölsäure.

Es ist daher kein Zweifel, daß in den Roßkastaniensamen, und zwar nur in den Cotyledonen derselben, nicht aber in den Samenschalen ein fettspaltendes Enzym enthalten ist.<sup>1</sup>

Aus diesen Versuchen ergibt sich bezüglich der oben gestellten Frage, ob in den Roßkastaniensamen eine Lipase oder ein spezifisch äskulinspaltendes Enzym die beobachtete Spaltung des Äskulins bewirkte, die Antwort, daß bei den Samenschalen die erfolgte Spaltung des Äskulins nicht durch eine Lipase erfolgte, sondern, da auch keine Amygdalase vorliegt, durch ein in den Samenschalen enthaltenes besonderes äskulinspaltendes Enzym.

Was die Cotyledonen anbelangt, so ist der direkte Beweis für ein in denselben vorhandenes spezifisch äskulinspaltendes Enzym nicht gelungen, denn eine Trennung des fettspaltenden Enzyms vom äskulinspaltenden Enzym war nicht möglich. Doch ist die Wahrscheinlichkeit, daß auch in den Cotyledonen ein besonderes äskulinspaltendes Enzym vorhanden ist, sehr groß, um so mehr, als die beobachtete, sehr schwach amygdalinspaltende Wirkung der Cotyledonen von der energisch äskulinspaltenden Wirkung derselben so verschieden war, daß sie nicht ein und demselben Enzym zugeschrieben werden kann. Es ist auch nicht anzunehmen, daß eine Amygdalase, die erst nach längerer Zeit eine schwache Amygdalinspaltung bewirkte, imstande sein sollte, energisch auf Äskulin einzuwirken; es ist vielmehr wahrscheinlicher, daß in den Cotyledonen der Roßkastaniensamen neben einem schwach amygdalinspaltenden Enzym auch ein besonderes äskulinspaltendes Enzym vorhanden ist.

Auf Grund sämtlicher mit den Roßkastaniensamen im ganzen und mit den Samenschalen und Cotyledonen getrennt

<sup>1</sup> Der Fettgehalt der Roßkastaniensamen beträgt nach O. Kellner, Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, 3. Aufl., p. 581:

Roßkastanien, ungeschält, frisch .....	1.50%	Rohfett
»          »          trocken .....	2.4	»
»          geschält, frisch .....	3.0	»
»          »          und getrocknet .....	5.4	»

ausgeführten Versuche dürfte der Wahrscheinlichkeitsbeweis zulässig sein, daß in den Cotyledonen neben anderen Enzymen, insbesondere neben einem fettspaltenden Enzym auch ein besonderes, auf Äskulin wirksames Enzym enthalten ist.

Es wurde weiterhin die obige Frage bezüglich der Identität oder Nichtidentität der die Äskulinspaltung und die Fettspaltung bewirkenden Enzyme auch für die Rinde untersucht. Zu diesem Behufe wurde der Rindenextrakt und das daraus isolierte Enzym auf eine fettspaltende Wirkung geprüft, wobei ebenfalls stets Parallelversuche mit dem normalen und mit dem gekochten enzymhaltigen Körper unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wurden.

In keinem Falle konnte eine enzymatische Fettspaltung des zugesetzten Fettes beobachtet werden; stets war die Menge der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge bei dem Versuche mit dem aktivem und mit dem gekochten Enzym entweder gleich oder die Differenz war so minimal, daß sie als innerhalb der Fehlergrenzen liegend angesehen werden mußte.

Auch bei den Versuchen mit den Blättern konnte eine Fettspaltung nicht beobachtet werden.

Aus den Versuchen mit der Rinde in ihrer Einwirkung auf Amygdalin und auf Fette ergibt sich demnach, daß die Roßkastanienrinde weder eine Amygdalase noch eine Lipase enthält und daß daher weder das eine, noch das andere Enzym die beobachtete Spaltung des Äskulins bewirken konnte, sondern daß dieselbe vielmehr einem spezifisch äskulinspaltenden Enzym zugeschrieben werden muß.

Die gesamten Versuchsergebnisse berechtigen zu dem Schlusse, daß in der Rinde und in den Samenschalen von *Aesculus Hippocastanum* ein besonderes, auf Äskulin wirksames Enzym enthalten ist; ich schlage für das äskulinspaltende Enzym den Namen »Äskulase« vor.

#### Zusammenfassung der Resultate.

In der Rinde und in den Samenschalen der Roßkastanie, *Aesculus Hippocastanum* L., wurde ein äskulinspaltendes Enzym nachgewiesen, welches Äskulin in Äskuletin und Glukose spaltet. Die Mitwirkung von Bakterien war ausgeschlossen. Das



isolierte Enzym war weder eine Amygdalase noch eine Lipase. Verfasser schlägt für das äskulinspaltende Enzym den Namen »Äskulase« vor.

In den Cotyledonen der Roßkastaniensamen ist höchstwahrscheinlich ebenfalls eine Äskulase vorhanden, doch konnte der direkte Beweis hierfür nicht erbracht werden, weil die Trennung der einzelnen isolierten Enzyme nicht möglich war.

In den Cotyledonen der Roßkastaniensamen wurde ferner ein fettspaltendes Enzym gefunden.

---



# Zur Kinetik der Äthylätherbildung aus Alkohol und Äthylschwefelsäure

von

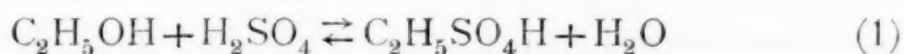
**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

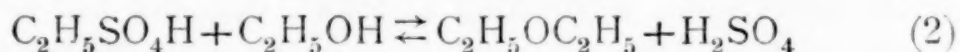
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Die Darstellung von Äthyläther erfolgt bekanntlich durch Behandeln von konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigem Äthylalkohol. Hierbei stellt sich primär das Estrifikationsgleichgewicht



ein.<sup>1</sup>

Die gebildete Äthylschwefelsäure reagiert mit dem überschüssigen Alkohol nach einer der Esterverseifung analogen Reaktion:



Zweck vorliegender Untersuchungen war es nun, die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Versuchsbedingungen zu studieren, um allfällige Schlüsse auf die Theorie der Ätherbildung ziehen zu können.

Es wurden der Reihe nach verschiedene Mengen von Äthylschwefelsäure, die nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren<sup>2</sup> in reinem Zustande hergestellt worden war, stets mit der gleichen Menge Alkohol 3.64 g (entsprechend 792 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

<sup>2</sup> Ebenda, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

$\frac{1}{10}$  molarer Lösung) zusammengebracht, in Glasphiolen eingeschmolzen und in Thermostaten bei  $100^\circ$ , beziehungsweise  $125^\circ$  und  $135^\circ$  erhitzt.

Die Menge der Äthylschwefelsäure in den einzelnen Versuchsreihen, wie sie am Kopf und in den folgenden Tabellen in der ersten Horizontal- und zweiten Vertikalspalte in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung zu sehen ist, war so bemessen, daß gegen sie die Menge des Alkohols stets sehr groß war.

Hierdurch wurde erreicht, daß man in erster Annäherung die Menge des Alkohols wenigstens für den Anfang der Reaktion konstant setzen durfte behufs Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten.

Reagiert Äthylschwefelsäure nach Reaktion 2, wird der Titer zunehmen müssen, indem zunächst für je 1 Mol umgesetzter Äthylschwefelsäure je 1 Mol Schwefelsäure entsteht. Doch ist diese Zunahme des Titors  $n$  (dritte Vertikalspalte der folgenden Tabellen) nicht ohneweiters proportional zu setzen der umgesetzten Äthylschwefelsäure.  $n$  gibt nur einen Bruchteil der umgesetzten Äthylschwefelsäure, beziehungsweise der ihr gleichen Menge gebildeten Äthers an. Denn die zur Zeit  $t$  gebildete Schwefelsäure reagiert mit dem in großem Überschuß vorhandenen Alkohol unter teilweiser Rückbildung von Äthylschwefelsäure. Die zur Zeit  $t$  gebildete Äthermenge  $x$  (auch Schwefelsäuremenge, die sich primär nach Reaktion 2 gebildet hat) läßt sich aus der zugehörigen Zunahme des Titors  $n$  leicht berechnen, wenn man bedenkt, daß die zur Zeit  $t$  nach Reaktion 1 zu Äthylschwefelsäure umgesetzte Menge Schwefelsäure  $y = x - n$  ist. Unter Kenntnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1, die nach früheren Untersuchungen<sup>1</sup> zu 1.7 ermittelt wurde, gilt dann mit der Beziehung

$$y = x - n$$

$$(x - y)(b - x - y) = 1.7 y^2.$$

Da  $b$  in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung 792 beträgt,  $n$  bekannt ist, läßt sich  $x$  auswerten zu

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

$$x = \frac{1.4}{3.4} n + \sqrt{\frac{nb}{1.7} - \left[ \frac{0.7}{1.7} + \left( \frac{1.4}{3.4} \right)^2 \right] n^2}$$

beziehungsweise

$$x = 0.412 n + \sqrt{n \cdot 466 - 0.242 n^2}$$

Folgende Tabelle gibt für eine Reihe von  $n$  die zugehörigen Werte von  $x$ .

Tabelle 1.

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40
$x$	22.0	31.3	38.5	44.7	50.3	55.3	59.9	64.2	68.3	72.2	104.2	129.6	151.5

Durch graphische Interpolation läßt sich nun leicht für alle zwischenliegenden Werte von  $n$  das zugehörige  $x$  ermitteln.  $x$ , das die zur Zeit  $t$  gebildete Äthermenge in Kubikzentimeter  $1/10$  molarer Lösung ausdrückt, ist in den vierten Spalten der folgenden Tabellen eingetragen.

Tabelle 2.

Menge Äthylschwefelsäure 21.8. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10$ normaler Lösung	Zu- nahme des Titers $n$	Daraus berech- nete Äther- menge $x$	$K$	$K_1$	$K_2$
0h	21.80	—	—	—	—	—
24	23.30	1.50	24.8	0.0573	0.0566	0.0527
48	24.05	2.25	32.9	0.0142	0.0354	0.0323
96	25.15	3.35	40.4	0.00927	0.0224	0.0198
144	26.05	4.25	46.0	0.00743	0.0172	0.0150
192	26.60	4.80	49.0	0.00420	0.0137	0.0120
314	27.50	5.70	53.7	0.00274	0.00960	0.00812
408	28.30*	6.50	57.5	0.00305	0.00803	0.00664

Tabelle 3.

Menge Äthylschwefelsäure 48·4. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors "	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0·00h	48·4	—	—	—
4·5	49·1	0·7	18·1	0·085
16·25	51·5	3·1	38·9	0·048
24·25	53·1	4·7	48·6	0·0426
48·00	56·4*	7·3	61·0	0·0270
94·00	59·9*	11·5	77·0	0·0174
191·00	65·2*	16·8	—	—
335·00	70·9*	22·5	—	—
552·00	77·5*	29·1	—	—

Tabelle 4.

Menge Äthylschwefelsäure 24·2. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors "	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0h	24·2	—	—	—
48	27·0	3·2	39·6	0·0350
94	27·8	3·6	42·0	0·0190
190	29·5	5·3	51·6	0·0115
335	31·2*	7·0	54·9	0·0076
552	32·9*	8·7	67·0	0·0067

Tabelle 5.

Menge Äthylschwefelsäure 21·8. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors "	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0h	21·8	—	—	—
120	25·1	3·3	40·2	0·0170
240	27·0	5·2	51·2	0·0101
288	27·7	5·9	54·6	0·00894



Tabelle 6.

Menge Äthylschwefelsäure 21·0. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors $n$	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0h	21·0	—	—	—
80	24·2	3·2	39·6	0·0243
120	25·1	4·1	42·0	0·0171
456	28·65	7·6	62·5	0·00671

Tabelle 7.

Menge Äthylschwefelsäure 10·9. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors $n$	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0h	10·9	—	—	—
216	12·6	1·7	28·6	0·0125
384	13·0	2·1	31·8	0·00781
504	13·3	2·7	34·0	0·00651
672	13·6	2·4	36·2	0·00508

Tabelle 8.

Menge Äthylschwefelsäure 65·2. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors $n$	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0h	65·2	—	—	—
48	75·0	9·8	71·3	0·0234
100	85·7	20·5	105·5	0·0159
191	99·5*	34·3	—	—
335	105·5*	40·3	—	—
552	108·8*	43·6	—	—

Tabelle 9.

Menge Äthylschwefelsäure 32·7. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normaler Lösung	Zunahme des Titers "	Daraus berechnete Äthermenge x	K
0h	32·7	—	—	—
168	40·9	8·2	64·8	0·0121
384	44·9*	12·2	79·2	0·00648

Für den Anfang der Reaktion, bei der die Menge des Wassers nicht erheblich ist, können wir die Geschwindigkeit der Rückbildung der Äthylschwefelsäure aus Schwefelsäure nach Reaktion 1 leicht aus früher gegebenen Daten<sup>1</sup> berechnen.

In einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure und Alkohol (0·046 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1 Mol) ist die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung (in Minuten)

bei 40° ..... 0·00112

» 51° ..... 0·0044

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt pro 10° also 3·63.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung sind demgemäß für die Temperaturen

von 100° ..... 2·42

» 125° ..... 61·2

» 135° ..... 222·0

Im Hinblick auf diese Geschwindigkeiten ist man zur Annahme berechtigt, daß im Vergleich zur Ätherbildung nach Reaktion 2 das Estrifikationsgleichgewicht nach Gleichung 1 sich momentan einstellt.

Wir dürfen also die Ätherbildung formulieren nach:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x + y)(b - x - y)$$

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

worin  $x$  die zur Zeit  $t$  umgesetzte Äthermenge,  $a$  die Menge ursprünglich vorhandener,  $y$  die durch Reaktion 1 rückgebildete Menge Äthylschwefelsäure,  $b$  die ursprüngliche Menge Alkohol bedeutet.  $K$  ist die Geschwindigkeitskonstante.

Drücken wir  $y$  durch die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{(x-y)(b-x-y)}{y^2} = 1.7$$

aus, nimmt obige Gleichung eine so komplizierte Form an, daß die Integration nach den gewöhnlichen Methoden Schwierigkeiten bereitet.

Bedenken wir, daß wir  $b$  im Vergleich zu  $a$  groß gewählt haben, können wir für das Anfangsstadium der Reaktion  $x$  und  $y$  gegen  $b$  vernachlässigen, so daß

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x+y)b \quad (1)$$

resultiert, oder, da

$$x = n + y$$

$$y = x - n$$

ist, erhält man

$$\frac{d(n+y)}{dt} = K(a-n)b \quad (2)$$

Aus  $\frac{(x-y)b}{y^2} = 1.7$  folgt, da  $n = x - y$

$$nb = 1.7 y^2 \quad \text{oder} \quad y = \sqrt{\frac{b}{1.7}} \sqrt{n}$$

Setzen wir, da  $\sqrt{\frac{b}{1.7}}$  konstant ist, diesen Ausdruck  $= p$ , ist  $y = p \sqrt{n}$ .

Obige Differentialgleichung 2 geht über in

$$\frac{dn}{a-n} + p \frac{d\sqrt{n}}{a-n} = Kb dt \quad (3)$$

Behufs Integration von  $\frac{d\sqrt{n}}{a-n}$  setzen wir

$$\sqrt{n} = z, \text{ also } n = z^2$$

Wir haben also zu integrieren:

$$\frac{dz}{a-z^2} = \frac{dz}{(\sqrt{a}-z)(\sqrt{a}+z)}$$

Durch Zerlegung in Partialbrüche folgt

$$\frac{1}{(\sqrt{a}-z)(\sqrt{a}+z)} = \frac{\alpha}{(\sqrt{a}-z)} + \frac{\beta}{(\sqrt{a}+z)},$$

worin  $\alpha = \beta = \frac{1}{2\sqrt{a}}$  ist.

Zwischen den bestimmten Grenzen 0 und  $t$  gilt also:

$$\begin{aligned} \int \frac{dz}{(\sqrt{a}+z)(\sqrt{a}-z)} &= \frac{1}{2\sqrt{a}} \int \frac{dz}{\sqrt{a}-z} + \frac{1}{2\sqrt{a}} \int \frac{dz}{\sqrt{a}+z} = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a}+\sqrt{n}}{\sqrt{a}-\sqrt{n}}. \end{aligned}$$

Da  $\int \frac{dn}{a-n} = \ln \frac{a}{a-n}$  ist, ist Gleichung 3 in integrierter

Form zwischen den bestimmten Grenzen 0 und  $t$ :

$$K = \frac{2 \cdot 3}{b t} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a}+\sqrt{n}}{\sqrt{a}-\sqrt{n}} \right\}.$$

Behufs Reduktion des Maßes Kubikzentimeter  $1/10$  molarer Lösung auf Konzentrationen haben wir noch  $b$  durch die Gesamt-molzahl des Systems, d. i.  $a+b$  zu dividieren. Also

$$K = \frac{2 \cdot 3}{t} \cdot \frac{b+a}{b} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a}+\sqrt{n}}{\sqrt{a}-\sqrt{n}} \right\}. \quad (4)$$

In Tabelle 1 sind in der sechsten Spalte die so berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstante als  $K_1$  eingetragen. Wie man sieht, zeigen dieselben einen enormen Abfall mit der Zeit.



Zunächst wäre daran zu denken gewesen, daß das Absinken der Konstanten auf Grund der Näherung zu setzen ist, nach der  $b$  konstant angenommen wurde, was theoretisch nicht der Fall ist.

Doch kann dies nicht dieses bedeutende Absinken der Konstanten erklären, denn berechnet man die Konstante  $K$  unter einer zweiten Annäherung, die eher noch einen größeren Fehler bedeutet, daß man nämlich auch  $a$  konstant setzt, das heißt:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot a \cdot b,$$

nach Integration also

$$K = \frac{x}{t \cdot a \cdot b}, \text{ beziehungsweise } K = \frac{x(a+b)}{t \cdot a \cdot b},$$

so müßte, falls der Näherungsfehler die Ursache der Konstanzabnahme wäre, diese bei der Berechnung nach zweiter Art mindestens doppelt so groß sein, als bei Berechnung von  $K$  nach Gleichung 4.

Die in der siebenten Spalte der Tabelle 1 als  $K_2$  mitgeteilten Konstanten zeigen jedoch für den Anfang der Reaktion gute Übereinstimmung und erst bei Versuchen längerer Reaktionsdauer merkbare Abweichungen. Deshalb wurden für die übrigen Versuchsreihen der Tabellen 2 bis 9 die Werte von  $K$  nach dieser letzten Näherungsmethode berechnet. Auch bei direkter Auswertung der Differentialgleichung auf pag. 678 für zwei verschiedene Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ , zu denen die umgesetzten Äthermengen  $x_1$  und  $x_2$ , die Titerzunahmen  $n_1$  und  $n_2$  gehören, nach

$$\frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2} = \frac{K}{a+b} \left( a - \frac{n_1 + n_2}{2} \right) \left[ b + \frac{n_1 + n_2}{2} - (x_1 + x_2) \right]$$

zeigte das Abfallen der Konstanten deutlich, wie die Werte von  $K$  in der fünften Spalte der Tabelle 1 es zeigen.

Der Grund der so enormen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsdauer wäre vielleicht in der Annahme zu finden, daß das nach Reaktion 1 bei der Rückbildung von Äthylschwefelsäure gebildete Wasser katalytisch

verzögernd auf Reaktion 2 der Ätherbildung wirkt, was aus Analogie nicht verwunderlich wäre.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten zu gleichen Zeiten, bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der vorhandenen Äthylschwefelsäure, indem man die Werte von  $K$  in

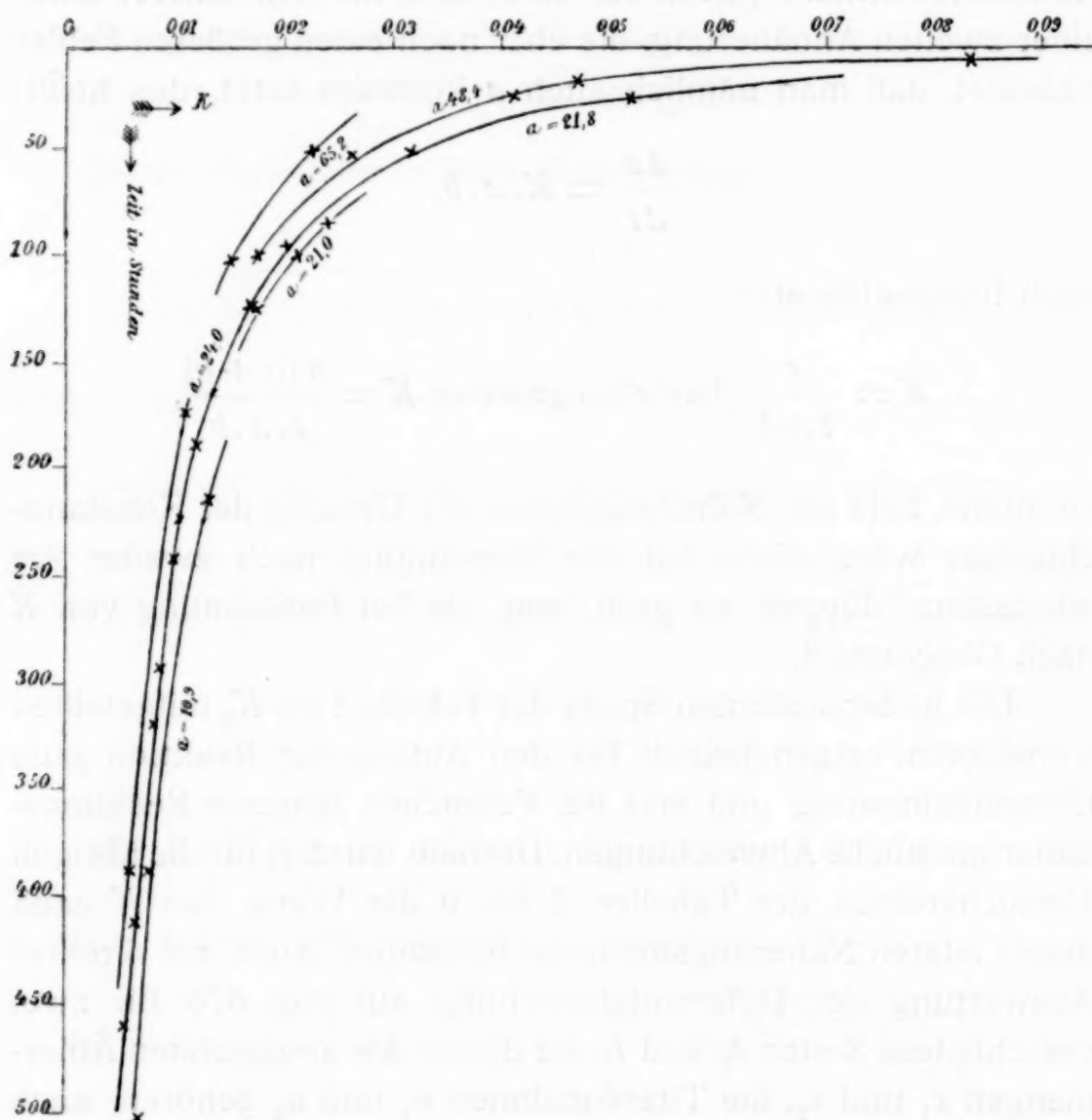


Fig. 1.

Abhängigkeit von der Reaktionsdauer graphisch aufträgt (Fig. 1), so sieht man, daß die Werte von  $K$  im allgemeinen nahe beisammen liegen. Doch ist deutlich die Neigung ausgeprägt, daß die Werte von  $K$  um so rascher sinken, je größer die Anfangskonzentration der Äthylschwefelsäure war. Auch dieser Umstand, soweit er nicht auf Kosten der Näherungsrechnung zu setzen ist, spricht für katalytisch verzögernde Wirkung von Wasser. Denn je größer die Anfangskonzentration

der Äthylschwefelsäure war, desto größer wird die Konzentration des durch die Reaktion 1 gebildeten Wassers zu gleicher Zeit sein müssen. Es soll natürlich nur nochmals betont werden, daß nur die Werte der Konstanten zu Anfang der Reaktion Anspruch auf Exaktheit machen können und dies aus zwei Gründen. Erstens einmal, weil nur für gegen  $b$

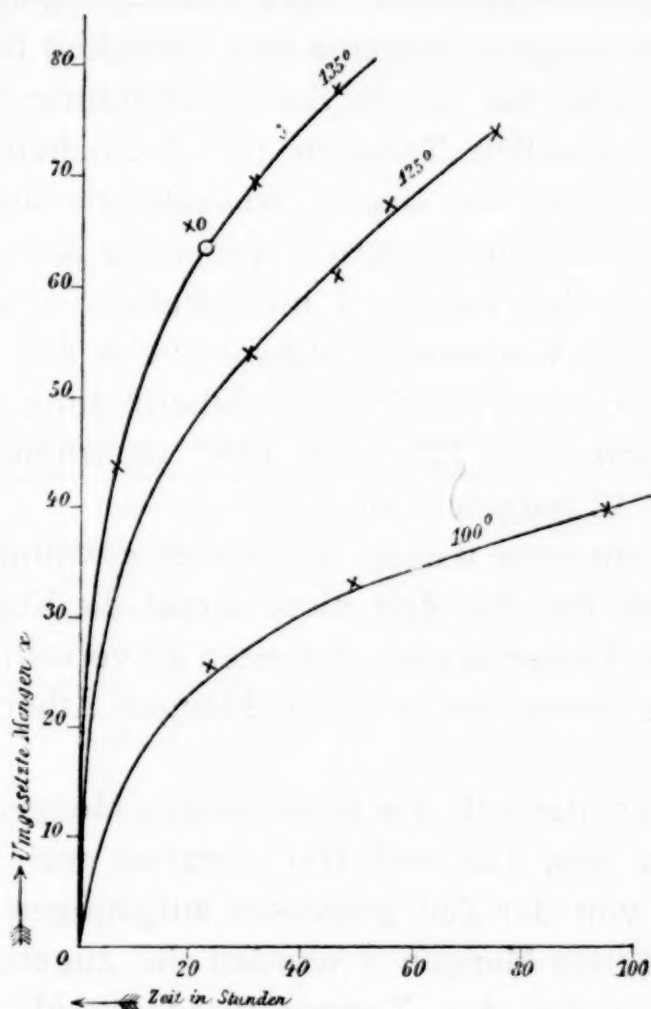


Fig. 2.

zu vernachlässigende Werte von  $x$  die erwähnten Näherungen erlaubt erscheinen. Zweitens gelten die erwähnten Reaktionsgleichungen nur insoweit, als homogenes System vorliegt. Hat die Wasser- und Ätherkonzentration im Verlaufe der Reaktion bestimmte Wertbeträge überschritten, tritt Trennung in zwei Schichten, eine ätherarme und ätherreiche Schicht, ein.

Für  $0^\circ$  habe ich bereits vor einiger Zeit<sup>1</sup> das Unmischbarkeitsintervall im quinternären System Äther, Alkohol, Äthyl-

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

schwefelsäure, Wasser, Schwefelsäure abgegrenzt. Für höhere Temperatur ist die experimentelle Festlegung desselben nur schwer durchführbar. Jedenfalls wird es mit steigender Temperatur kleiner.

Sobald durch Fortschritt der Reaktion das System eine Zusammensetzung erreicht hat, die im Intervall der Unmischbarkeit liegt, gelten natürlich obige Überlegungen nicht mehr, die ja nur für homogene Systeme ihre Gültigkeit haben.

Die Versuche, bei denen Schichtenbildung eintrat, sind in den voranstehenden Tabellen mit Sternchen bezeichnet. Schichtenbildung ist der Grund, weshalb die direkt aus der Differentialgleichung ausgewertete Konstante  $K$  bei den letzten zwei Versuchen der Tabelle 1 nicht fallen, sondern scheinbares Steigen der Konstanten aufweist. Um den Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung zu studieren, wurden Versuche bei 125 und 135° unternommen, die in Tabelle 10 bis 13 mitgeteilt sind.

Es empfiehlt sich wegen der früher erwähnten Variation der Konstanten mit der Zeit nicht direkt die Konstanten zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten zu verwenden, sondern die Zeiten, in denen die gleichen Mengen Äther<sup>1</sup> umgesetzt waren.

Es wurden deshalb die umgesetzten Mengen  $x$  für Temperaturen von 135, 125 und 100° (letztere nach Tabelle 1) in Abhängigkeit von der Zeit graphisch aufgetragen (Fig. 2). Für gleiche umgesetzte Mengen  $x$  wurden die zugehörigen Zeiten in Stunden bei den drei Temperaturen als  $h^1$ ,  $h^2$ ,  $h^3$  interpolatorisch bestimmt. Tabelle 14 gibt dann die so ermittelten Temperaturkoeffizienten pro 10° an, die im Mittel 2·5 betragen.

Diskutieren wir nun die Theorie der Ätherbildung im Sinne vorliegender Versuche:

Die Darstellung von Äther erfolgt durch die Zusammenbringung von Schwefelsäure und überschüssigem Alkohol. Dieses System erreicht bei den bei der Ätherbildung eingehaltenen Bedingungen eine Temperatur von 140°. Bei dieser

---

<sup>1</sup> Bezogen auf gleiche Anfangskonzentrationen der verwendeten Äthylschwefelsäure, und zwar: 21·8 cm<sup>3</sup> molarer Lösung.



Tabelle 10.

Menge Äthylschwefelsäure 21·8. Menge Alkohol 792. Temperatur 135°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors "	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0·0h	21·8	—	—	—
7·5	25·7	3·9	44·0	0·276
22·5	30·4	8·6	66·5	0·139
31·5	31·2*	9·4	69·8	0·105
46·5	33·6*	11·8	78·0	0·0791
72·5	38·0*	16·2	—	—

Tabelle 11.

Menge Äthylschwefelsäure 21·8. Menge Alkohol 792. Temperatur 125°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors "	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0·0h	21·8	—	—	—
30·5	27·45	5·65	53·6	0·0828
46·0	29·05	7·25	60·6	0·0621
56·0	30·75*	8·95	68·0	0·0572
75·0	32·30*	10·50	73·9	0·0465

Tabelle 12.

Menge Äthylschwefelsäure 14·7. Menge Alkohol 792. Temperatur 135°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titors "	Daraus berechnete Äthermenge $x$	$K$
0h	14·7	—	—	—
24	18·8	4·1	45·2 <sup>1</sup>	0·132

<sup>1</sup> Berechnet auf die Anfangskonzentration 21·8 cm/Sek.  $x = 67·0$ .

Tabelle 13.

Menge Äthylschwefelsäure 29·4. Menge Alkohol 792. Temperatur 135°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0 <sup>h</sup>	29·4	—	—	—
24	44·0*	14·6	86·9 <sup>1</sup>	0·127

Tabelle 14.

<i>x</i>	<i>h</i> <sub>1</sub> 135°	<i>h</i> <sub>2</sub> 125°	<i>h</i> <sub>3</sub> 100°	Temperaturkoeffizient ber. aus		
				<i>h</i> <sub>2</sub> — <i>h</i> <sub>1</sub>	<i>h</i> <sub>2</sub> — <i>h</i> <sub>3</sub>	<i>h</i> <sub>3</sub> — <i>h</i> <sub>1</sub>
30	2	5	38	2·50	2·25	2·32
40	5	11	96	2·25	2·38	2·34
50	9	23	220	2·55	2·47	2·49
60	18	42	—	2·33	—	—
70	30	62	—	2·12	—	—
im Mittel .				2·35	2·37	2·38

hat sich im System primär das Estergleichgewicht eingestellt, das infolge des Überschusses an Alkohol ganz auf der Esterseite liegen wird, d. h. die Hauptmenge der Schwefelsäure liegt als Äthylschwefelsäure vor. Infolge genügenden Überschusses an Alkohol sind die Bedingungen für die Ätherbildung nach Reaktionsgleichung 2 (pag. 671) gegeben.

Bei einer Temperatur von 140° geht, wie meine Versuche es zeigen, die Ätherbildung bereits ziemlich rasch vor sich, zumal ja der momentan gebildete Ester durch Abdestillieren immer wieder entfernt wird. Die hierbei zu Schwefelsäure umgesetzte Äthylschwefelsäure bildet sich aber anfangs zum

<sup>1</sup> Berechnet auf die Anfangskonzentration 21·8 cm/Sek. *x* = 64·4.

größten Teil, und zwar momentan zurück, zumal bei Ätherdarstellung der verbrauchte Alkohol stets durch Nachfließenlassen dieses Stoffes wieder ersetzt wird. Im Verlaufe der Reaktion reichert sich aber Wasser im System immer mehr und mehr an. Hiermit wird einmal infolge Verschiebung des Estergleichgewichtes die sich jeweilig einstellende Konzentration der Äthylschwefelsäure immer geringer, wodurch natürlich die in der Zeiteinheit gebildete, abdestillierende Äthermenge immer kleiner wird. Zum zweiten wird infolge der durch die katalytisch verzögernde Wirkung des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ätherbildung immer weniger Äther in der Zeiteinheit gebildet, d. h. die aus beiden Ursachen in der Zeiteinheit gebildete Äthermenge ist schließlich nicht mehr so groß, daß der Partialdruck des Äthers im Dampf des Systems solche Werte aufweist, um ein für den technischen Betrieb genügend ätherreiches Destillat zu liefern.

---





# Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetessigester

von

**Dr. Telemachos Komnenos,**

*Privatdozent der Chemie.*

Aus dem Dambergi'schen pharm.-chemischen Laboratorium der Universität zu Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> bewies ich, daß bei der Einwirkung von in Methylalkohol gelöstem Natriummethylat auf Äthylmalonat die Äthylgruppe des Esters durch die Methylgruppe ersetzt wird und behielt mir vor, diese Methode der Alkylvertretbarkeit auch bei anderen Estern anzuwenden. Nun fing ich zunächst mit dem Acetylessigsäureester an.

## **I. Versuch mit Acetylessigsäureäthylester und Natriummethylat.**

23 g Natrium wurden in zirka 300  $\text{cm}^3$  Methylalkohol gelöst und die noch warme Flüssigkeit mit 130 g Acetylessigsäureäthylester gemischt, wobei sich kein Niederschlag bildete. Nach 24 Stunden wurde die Mischung mit viel Wasser verdünnt, dann mit Salzsäure eingesäuert und zweimal mit je 200  $\text{cm}^3$  Äther geschüttelt. Die Ätherschichten wurden vereinigt und nach Destillieren des Äthers der Rückstand fraktioniert. Es wurden so folgende Fraktionen erhalten:

bis 120°	.....	12 $\text{cm}^3$ ,
120 bis 155°	.....	7·5 $\text{cm}^3$ ,
155 bis 165°	.....	36 $\text{cm}^3$ ,
165 bis 172°	.....	6 $\text{cm}^3$ .

---

<sup>1</sup> Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle. Monatshefte für Chemie 1910, 111.

Der Acetylessigsäureäthylester siedet bekanntlich bei  $181^{\circ}$ , folglich enthält das Reaktionsprodukt keine Spur davon. Die Fraktionen  $155$  bis  $165^{\circ}$  und  $165$  bis  $172^{\circ}$  wurden wieder destilliert und das zwischen  $167$  bis  $169^{\circ}$  Übergehende separat für die Untersuchung gesammelt.

a)  $0.3984\text{ g}$  der Substanz gaben  $0.7564\text{ g CO}_2$  und  $0.2500\text{ g H}_2\text{O}$ .

b)  $0.2643\text{ g}$  der Substanz gaben  $0.6743\text{ g CO}_2$  und  $0.1660\text{ g H}_2\text{O}$ .

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
			$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$
	<i>a</i>	<i>b</i>	
C .....	51.77	51.51%	51.72%
H .....	6.98	6.97	6.89
O .....	41.25	41.52	41.39
	100.00	100.00	100.00

$0.285\text{ g}$  der Substanz, in  $10.630\text{ g}$  absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um  $0.25^{\circ}$ .

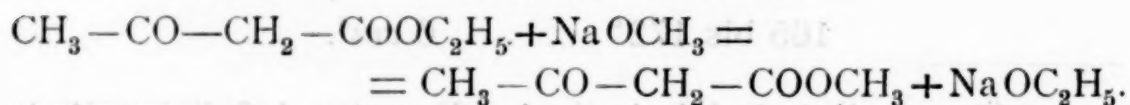
	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$
Molekulargewicht...	125	116

Dann wurde das spezifische Gewicht des Körpers  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  bestimmt und bei  $10^{\circ}\text{C}$ .  $1.0368$  gefunden. Mit Eisenchlorid erzeugt der Ester eine dunkle, kirschrote Färbung, während der Äthylester eine violette bildet.

Aus allen diesen Ergebnissen geht hervor, daß der Körper  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  der Acetylessigsäuremethylester ist und daß die Umwandlung des Äthylesters in den Methylester eine fast quantitative ist, da bei  $172^{\circ}$  der Destillationskolben nichts mehr enthielt.

Der Methylacetessigester, dargestellt von Brandes<sup>1</sup> aus Methylacetat und Natrium, siedet bei  $169^{\circ}$  und hat das spezifische Gewicht  $1.037$  bei  $9^{\circ}$ .

Es hinterliegt mithin kein Zweifel, daß auch bei diesem Falle die Äthylgruppe des Acetylessigesters durch die Methylgruppe völlig ersetzt wurde nach der Gleichung



<sup>2</sup> Zeitschr. für Chemie, 1866, 454.

Sehr bemerkenswert ist, daß bei der Destillation des Methylacetessigesters keine Dehydracetsäurebildung wahrnehmbar ist.

Um festzustellen, ob die Reaktion auch rückwärts gehen kann, unternahm ich folgenden Versuch.

## II. Versuch mit Acetylessigsäuremethylester und Natriumäthylat.

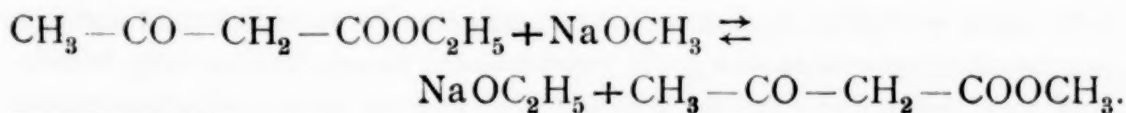
Zu dem wie oben dargestellten Methylacetessigester (100 g) wurde die entsprechende Menge Natriumäthylat (auf 1 Mol Ester 1 Atom Natrium) zugesetzt und im übrigen dasselbe Verfahren angewendet, wie oben beschrieben. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

bis 120° . . . . .	13 $cm^3$ ,
120 bis 155° . . . . .	6 $cm^3$ ,
155 bis 175° . . . . .	10 $cm^3$ ,
175 bis 185° . . . . .	40 $cm^3$ .

Über 185° ging eine kleine Menge Dehydracetsäure über, welche teilweise in dem Kühler erstarrte und bei 109° schmolz.

Die Fraktion 175 bis 185° wurde noch zweimal destilliert und das bei 180 bis 182° Übergehende separat gesammelt. Dasselbe zeigt das spezifische Gewicht 1.025 bei 20° C. (der Acetessigsäureäthylester hat nach Brühl das spezifische Gewicht 1.0256 bei 20.4°), gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und besteht jedenfalls aus Acetessigsäureäthylester  $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ . Seine weitere Untersuchung zur Feststellung der Identität wurde für überflüssig gehalten.

Mithin ist bewiesen wie auch bei früheren Fällen,<sup>1</sup> daß die Reaktion umkehrbar ist, d. h. der Äthylester wird durch Natriummethylester in den Methyl ester verwandelt und der letztere durch Natriumäthylat bildet wieder den Äthylester nach der Gleichung:



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, 119. Aus Acetylentetracarbonsäuremethylester wurde der Äthylester dargestellt und umgekehrt.

### III. Versuch mit Acetylessigsäureäthylester und Natriumamylat.

11.5 g Natrium wurden in kleine Stücke geschnitten und in zirka 150  $\text{cm}^3$  Amylalkohol gelöst.<sup>1</sup> In die noch warme Natriumamylatlösung wurden in kleinen Portionen 65 g Acetylessigsäureäthylester zugesetzt. Es fand eine heftige Reaktion statt, die Flüssigkeit färbte sich beim ersten Esterzusatz rötlich und fing zu kochen an, so daß beim Zusatz der späteren Portionen die Flasche durch kaltes Wasser gekühlt und mit dem Rückflußkühler verbunden wurde. Gleichzeitig machte sich ein eigentümlicher birnenartiger Geruch bemerkbar. Nach zwei Stunden war der Inhalt der Flasche fest. Am folgenden Tage wurde die Masse in 200  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine reichliche Ölschicht schied, welche aber nicht ganz durchsichtig war. Es wurde deshalb die ganze Flüssigkeit mit zirka 150  $\text{cm}^3$  Äther geschüttelt, die Ätherschicht über Chlorcalcium getrocknet und am folgenden Tage einer fraktionierten Destillation unterworfen. Nach dem Überdestillieren des Äthers wurden folgende Fraktionen erhalten:

120 bis 140°	.....60 $\text{cm}^3$ ,	Geruch nach Amylalkohol,
140 bis 160°	.....20 $\text{cm}^3$ ,	» » » , etwas esterartig,
160 bis 210°	.....10 $\text{cm}^3$ ,	Geruch esterartig,
210 bis 230°	.....60 $\text{cm}^3$ ,	» » ,
230 bis 240°	.....15 $\text{cm}^3$ ,	» empyreumatisch.

Am nächsten Tage war die Fraktion 230 bis 240° halbfest. Es schieden sich reichlich weiße Kryställchen, welche bei 109° schmolzen. Diese wurden filtriert und zur weiteren Untersuchung beiseite gestellt. Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

<sup>1</sup> Die Reaktion war am Anfange sehr schwach. Die Flüssigkeit wurde gelb, dann erwärmte sie sich von selbst, die gelbe Farbe verschwand fast ganz und das Natrium bildete eine große geschmolzene Kugel, welche heftig Wasserstoff entwickelte. Dann ließ die Reaktion nach und ein neuer Amylalkoholzusatz sowie Erwärmung auf dem Wasserbade half wenig. Nun wurde die Flasche vorsichtig auf dem Drahtnetze eine Stunde lang bis zum Siedepunkt des Amylalkohols erwärmt und war so alles Natrium aufgelöst.



120 bis 140° .....	80 $cm^3$ ,
140 bis 160° .....	5 $cm^3$ ,
160 bis 210° .....	10 $cm^3$ ,
210 bis 220° .....	20 $cm^3$ ,
220 bis 230° .....	15 $cm^3$ ,
230 bis 240° .....	5 $cm^3$ .

Die Fraktion 230 bis 240° wurde sogleich fest und die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 109°. Da ich aus Erfahrung das Aussehen dieser bei der Destillation des Acetyl-essigsäureäthylesters sich immer bildenden Krystalle von Dehydracetsäure gut kenne, war ich sofort der Meinung, zumal der Schmelzpunkt stimmt, daß es sich um diese Säure handelt, bewahrte jedoch die feste Masse zur weiteren Untersuchung, wie weiter unten angegeben wird.

Untersuchung der bei 220 bis 230° (konstant bei 225°) siedenden Fraktion.

Dieselbe ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, siedet fast konstant bei 225°, hat einen eigentümlich aromatischen, an Amylacetat erinnernden Geruch, bei 10° C. hat sie das spezifische Gewicht 0·954 und bei jeder Destillation verwandelt sie sich zum großen Teil in eine feste, krystallinische Substanz, welche die Fraktion 230 bis 240° zum größten Teil bildet.

Um diese Flüssigkeit möglichst rein für die Analyse zu haben, setzte ich die Fraktion 220 bis 230° in ein kleines Fraktionskölbchen, destillierte es rasch durch direkte Erhitzung mit der Flamme, also ohne Drahtnetz und sammelte separat den bei 225° konstant siedenden Anteil.

0·234 g der Substanz lieferten 0·5367 g  $CO_2$  und 0·200 g  $H_2O$ .

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_3$
C .....	62·55 <sub>0</sub>	62·79 <sub>0</sub>
H .....	9·49	9·30
O .....	27·96	27·91
	100·00	100·00

0·2356 g der Substanz, in 13·250 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·12°.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_3$
Molekulargewicht...	173·3	172

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß der bei 225° siedende Körper der Amylacetessigester  $CH_3-CO-CH_2-COOC_5H_{11}$  ist, welchen Conrad<sup>1</sup> aus Isoamylacetat und Natrium dargestellt, und welcher nach seiner Angabe bei 223° siedet und bei 10° das spezifische Gewicht 0·954 hat. Folglich ist der Ersatz der Gruppe  $C_2H_5$  durch die  $C_5H_{11}$ , wie voraussichtlich, glatt vor sich gegangen.

Untersuchung des aus der Fraktion 230 bis 240° abgetrennten festen Körpers.

Derselbe, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet weiße, unter dem Mikroskop nadelförmige Kryställchen, welche bei 109° schmelzen, und wurde folgenderweise untersucht.

0·304 g der Substanz lieferten 0·6354 g  $CO_2$  und 0·1328 g  $H_2O$ .

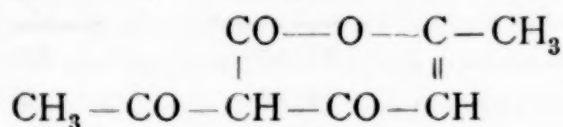
Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C .....	57·00	57·14%
H .....	4·85	4·76
O .....	38·15	38·10
	100·00	100·00

0·1764 g, in 12·0 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·1°.

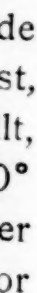
	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
Molekulargewicht...	171·9	168

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die bei 109° schmelzende Substanz der Fraktion 230 bis 240°, wie vermutet, Dehydracetsäure ist, für welche man jetzt allgemein die Konstitutionsformel



<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 168, 228.

den



e.

et  
e  
t.





## Über symmetrische Trithiophenole

von

**J. Pollak und R. Tucaković.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 12. Mai 1910.)

Während die Eigenschaften der mehrwertigen Phenole von den verschiedenen Forschern in jeder Richtung bereits untersucht wurden, sind von mehrwertigen Thiophenolen nur die meta- und paraständigen Dithiophenole bereits seit längerer Zeit bekannt; es wurden jedoch bis in die allerletzte Zeit lediglich die einfachsten Derivate derselben dargestellt.

Das große Interesse, welches die Schwefelverbindungen neuerdings geweckt haben, ließ nun auch eine genauere Untersuchung der mehrwertigen Thiophenole wünschenswert erscheinen. Da von allen sauerstoffhaltigen mehrwertigen Phenolen das symmetrisch dreifach substituierte das interessanteste Verhalten zeigt und die größte Reaktionsfähigkeit besitzt, so war es naheliegend, auch in der Thioreihe etwas Ähnliches zu erwarten. Deshalb hat der eine von uns gemeinsam mit Carniol bereits vor einiger Zeit das Trithiophloroglucin dargestellt und, durch die schöne Arbeit von Zincke und Frohneberg<sup>1</sup> über das Dithiohydrochinon hiezu veranlaßt, die vorläufigen Resultate dieser Versuche veröffentlicht.<sup>2</sup> In den nachfolgenden Zeilen soll nun die Darstellung des Trithiomethylphloroglucins, sein Verhalten sowie auch dasjenige des Trithiophloroglucins ausführlich beschrieben werden.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 42, 2721 (1909).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

Zunächst war festzustellen, ob die symmetrischen Trithioderivate den Phloroglucinen analog auch in der tautomeren Form reagieren können. Die Versuche ergaben, daß bei der Alkylierung mit Jodmethyl und Kali glatt die gleichen Trimethylverbindungen entstehen, welche sich auch bei der Einwirkung von Diazomethan bilden, so daß diese Äther wohl normal konstituiert sein müssen. Da weiterhin die symmetrischen Trithiophenole im Gegensatz zu den Phloroglucinen sich mit Alkohol und Salzsäure nicht alkylieren lassen, so kommen denselben die Eigenschaften eines nicht tautomerisierbaren normalen Phenols zu.

Die symmetrischen Trithiophenole liefern ferner Kondensationsprodukte mit drei Resten der Monochloressigsäure und oxydieren sich leicht zu höher schmelzenden, mehr oder minder stark gefärbten Produkten, die wahrscheinlich den Disulfiden der Merkaptane analog sind, aber wegen ihrer wenig verlockenden Eigenschaften nicht weiter untersucht wurden.

Es schien auch von Interesse, das Verhalten der oben erwähnten Trimethyläther der Trithiophenole gegenüber Salpetersäure zu untersuchen. Es wäre möglich, daß dieselben hierbei eine Oxydation erfahren unter Bildung von Sulfoxyden, beziehungsweise Sulfonen. Auch eine direkte Nitrierung war a priori nicht unwahrscheinlich und schließlich könnten Produkte entstehen, welche den substituierten Chinonen analog konstituiert wären. Der Versuch zeigte nun, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) in der Kälte die Reaktion ziemlich glatt zur Bildung von Mononitroderivaten führt, daß aber in der Wärme oder beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.52) beim Trithiomethylphloroglucin auch ein Mononitromonosulfoxyd sich bildet, in welchem letzterem die Stellung der neu entstandenen Sulfoxydgruppe noch nicht bestimmt ist.

Ferner liegen noch Anzeichen vor, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure sowohl beim Trithiophloroglucin als auch beim Trithiomethylphloroglucin noch andere Produkte entstehen. Die Mononitroderivate der Trithiophenole, beziehungsweise die bei der Reduktion derselben zu erwartenden Amidophenole sollen als Ausgangspunkt für weitere Versuche dienen.

**Trithiomethylphloroglucin.**

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in gleicher Weise, wie dies Pollak und Carniol<sup>1</sup> für das Trithiophloroglucin angegeben haben.

5 g Toluoltrisulfochlorid<sup>2</sup> und 30 g Zinn werden in einem Rundkolben unter allmählichem Hinzufügen von 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure erwärmt und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich das Trithiomethylphloroglucin in Form weißer amorpher Flocken abscheidet, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Menge des verbleibenden eigenartig riechenden Produktes beträgt zirka 90% der theoretisch berechneten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 48 bis 51° C. (unkorrigiert). Es erwies sich als in Alkalien und Benzol leicht, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ziemlich leicht, in Äther schwer löslich.

Die ursprünglich weiße Farbe dieser Verbindung geht beim längeren Stehen an der Luft allmählich in eine gelbe bis gelbrote über. Dieselbe Farbe besitzt das primäre Produkt, wenn bei der Darstellung überhitzter Wasserdampf verwendet wurde. Diese Farbenänderung beruht offenbar in allen Fällen auf der Bildung von Oxydationsprodukten (Polysulfiden). Analoge Umwandlungen erfolgen auch beim Aufbewahren der alkalischen Lösungen. Aus diesen erhält man, wenn sie mit Salzsäure zersetzt werden, zunächst noch weiße, aber schwächer riechende, nach längerem Stehen jedoch gelbliche Produkte. Der Schmelzpunkt der ausgefällten Proben steigt allmählich; so zeigt eine erst nach vier Monaten abgeschiedene Substanz einen Zersetzungspunkt von 260 bis 270° C. (unkorrigiert).

Das Umkrystallisieren der bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Verbindung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Es gelingt am leichtesten, wenn zunächst in kochendem Benzol gelöst wird, in welchem Lösungsmittel auch die nach nicht zu langer

<sup>1</sup> Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 14, 307 (1881).



Zeit aus der alkalischen Lösung ausgefällten Produkte, wenn auch nur teilweise, löslich sind. Die benzolische Lösung, welche von höher schmelzenden, vielleicht mitunter erst während des Kochens sich bildenden gelblichen Anteilen abfiltriert wurde, hinterläßt dann bei völligem Abdunsten eine Krystallmasse, die, in Alkohol gelöst, sich beim Erkalten in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 49 bis 53° C. (unkorrigiert) abscheidet. Die weiße flockige, sowie auch die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz zeigen in jeder Beziehung ein vollkommen identisches Verhalten und geben im Vakuum getrocknet bei der Analyse Werte, die mit der Formel  $C_6H_2CH_3(SH)_3$  in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·1216 g amorphe Substanz gaben 0·1992 g Kohlendioxyd und 0·0484 g Wasser.
- II. 0·2352 g amorphe Substanz gaben nach Asbóth 0·8735 g Bariumsulfat.
- III. 0·1862 g krystallinische Substanz gaben 0·3039 g Kohlendioxyd und 0·0754 g Wasser.
- IV. 0·2368 g krystallinische Substanz gaben nach Asbóth 0·8873 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 44·67%, III. 44·51%; H I. 4·42%, III. 4·49%; S II. 50·99%, IV. 51·44%; ber. für  $C_6H_2CH_3(SH)_3$ : C 44·68%, H 4·25%, S 51·06%.

Das Trithiomethylphloroglucin liefert bei der Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel (Luftsauerstoff und Ferricyankali in alkalischer, Eisenchlorid und Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung, konzentrierte Salpetersäure) den früher erwähnten ähnliche Oxydationsprodukte. Ferner gibt es auf Zusatz von essigsaurem Blei einen gelben, bald in Rot übergehenden Niederschlag, der auch in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist.

Das Trithiomethylphloroglucin kann in das entsprechende Sulfosäurechlorid zurückverwandelt werden, analog wie dies Zincke und Frohneberg<sup>1</sup> beim Dithiohydrochinon beobachtet haben. Eine kochend bereitete gesättigte Lösung (0·6 g Trithiomethylphloroglucin in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig), in welche, ohne zu kühlen, Chlor längere Zeit eingeleitet wird, liefert anfangs eine gelbe Abscheidung, die aber bald wieder in Lösung geht.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 42, 2728 (1909).



Wird hierauf nach einigen Stunden der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform umkrystallisiert, so scheiden sich schöne, farblose, rhombische Tafeln ab, die sich auf Grund des Schmelzpunktes  $153^{\circ}$  C. (unkorrigiert), des Mischschmelzpunktes und der Analysen der vakuumtrockenen Substanz als Toluoltrisulfochlorid erwiesen.

I. 0·1896 g Substanz gaben 0·1496 g Kohlendioxyd und 0·0234 g Wasser.

II. 0·2546 g Substanz gaben nach Carius 0·2851 g Silberchlorid.

III. 0·2348 g Substanz gaben nach Carius 0·4251 g Bariumsulfat.

Gef. C 21·51%, H 1·37%, Cl 27·69%, S 24·85%; ber. für  $C_6H_2CH_3(SO_2Cl)_3$ :  
C 21·68%, H 1·29%, Cl 27·48%, S 24·77%.

Das Trithiomethylphloroglucin geht nicht nur bei der reduzierenden Acetylierung, welche zunächst wegen der leichten Oxydierbarkeit vorgenommen wurde, sondern auch bei bloßem Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat leicht in eine Triacetylverbindung über. Die Ausbeute an dem sich hierbei bildenden Produkte betrug in beiden Fällen zirka 87% der theoretisch berechneten.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße, bei  $93$  bis  $95^{\circ}$  C. (unkorrigiert) schmelzende Nadeln erhalten, die sich als in Wasser unlöslich, in Chloroform, Eisessig, Benzol und Äther leicht löslich erwiesen.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanzen beider Darstellungen standen mit der Formel  $C_6H_2CH_3(SCOCH_3)_3$  in guter Übereinstimmung.

I. 0·2019 g Substanz gaben 0·3667 g Kohlendioxyd und 0·0819 g Wasser.

II. 0·2540 g Substanz gaben 0·4616 g Kohlendioxyd und 0·1017 g Wasser.

III. 0·2215 g Substanz gaben 0·4027 g Kohlendioxyd und 0·0882 g Wasser.

IV. 0·2570 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5706 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 49·52%, II. 49·56%, III. 49·57%; H I. 4·50%, II. 4·44%,  
III. 4·42%; S IV. 30·48%; ber. für  $C_6H_2CH_3(SCOCH_3)_3$ : C 49·68%,  
H 4·45%, S 30·57%.

Auch das bereits teilweise oxydierte Trithiomethylphloroglucin konnte noch in das Triacetylderivat übergeführt werden, wenn auch mit schlechter Ausbeute. So gab 1 g eines gelb-

roten, bei 245 bis 250° C. (unkorrigiert) schmelzenden Produktes bei der Acetylierung 1·2 g des bei 93 bis 95° C. (unkorrigiert) schmelzenden Acetylderivates. Ebenso konnte auch aus einem Produkte, dessen Schmelzpunkt bei 285 bis 300° C. (unkorrigiert) lag, noch die Triacetylverbindung in geringer Menge erhalten werden.

Um das Trithiomethylphloroglucin näher zu charakterisieren, wurde es in ein Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure übergeführt.

Eine Lösung von 1 g Trithiomethylphloroglucin in 2 cm<sup>3</sup> Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·27), mit einer Lösung von 1·7 g Monochloressigsäure in 2 cm<sup>3</sup> derselben Kalilauge versetzt und einige Minuten schwach am Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten angesäuert, erstarrt unter starker Wärmeentwicklung zu einem weißen Brei, der durch Absaugen von der Lauge getrennt wird; aus diesem kann das Kondensationsprodukt durch Äther extrahiert oder zweckmäßiger durch öfteres Umkrystallisieren desselben aus Wasser rein dargestellt werden. Beim Erkalten der wässrigen Lösung fällt eine weiße Krystallmasse aus, die in Alkohol, Eisessig, Äther leicht, in kaltem Wasser schwer löslich ist und den Schmelzpunkt 197 bis 200° C. (unkorrigiert) zeigt. Die Ausbeute betrug zirka 83% der theoretisch berechneten Menge. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz gaben Werte, die mit der Formel  $C_6H_2CH_3(SCH_2COOH)_3$  in guter Übereinstimmung standen.

I. 0·2555 g Substanz gaben 0·4026 g Kohlendioxyd und 0·0882 g Wasser.

II. 0·1947 g Substanz gaben nach Carius 0·3737 g Bariumsulfat.

III. 0·3159 g Substanz gaben nach Carius 0·6063 g Bariumsulfat.

IV. 0·2567 g Substanz gaben nach Carius 0·5012 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 42·97%; H I. 3·83%; S II. 26·35%, III. 26·35%, IV. 26·80%;  
ber. für  $C_6H_2CH_3(SCH_2COOH)_3$ : C 43·09%, H 3·86%, S 26·52%.

Es wurde auch versucht, durch Titration die Anwesenheit von drei Karboxylgruppen in dem Kondensationsprodukte nachzuweisen, wobei es sich zeigte, daß der Verbrauch an Alkali die berechnete Menge etwas übersteigt, was möglicherweise auf eine teilweise Zersetzung des Kondensationsproduktes zurückzuführen ist.

- I. 0·4494 g vakuumtrockene Substanz verbrauchten in wässriger Lösung in der Wärme 0·2277 g KOH; berechnet: 0·2085 g.
- II. 0·3579 g vakuumtrockene Substanz verbrauchten in alkoholischer Lösung in der Wärme 0·1701 g KOH; berechnet: 0·1661 g.

Es konnte auch der Äthylester des Kondensationsproduktes des Trithiomethylphloroglucins dargestellt werden. 1 g analysenreines Kondensationsprodukt, in 10 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols gelöst und mit Salzsäure gesättigt, liefert nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein braunes Öl. Nach dem Ausäthern, Waschen und völligen Verdunsten des Äthers trat bei einem Destillationsversuche Zersetzung ein. Es gelang jedoch unter Anwendung von flüssiger Kohlensäure, das Öl aus Chloroformlösung mit Petroläther in festem Zustande auszufällen. Das rasch abgesaugte, im Vakuum getrocknete Produkt zeigte den Schmelzpunkt von 30 bis 35° C. (unkorrigiert). Die Ausbeute betrug zirka 63% der theoretisch berechneten Menge.

Mit Rücksicht darauf, daß sich die Verbindung nur mit sehr großen Schwierigkeiten umkrystallisieren ließ und bei der Herstellung analysenreine Substanz zur Anwendung gekommen war, wurde der Ester ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen, wobei die vakuumtrockene Substanz mit der Formel  $C_6H_2CH_3(SCH_2COOC_2H_5)_3$  in guter Übereinstimmung stehende Werte lieferte.

- I. 0·2675 g Substanz gaben 0·4976 g Kohlendioxyd und 0·1427 g Wasser.
- II. 0·1824 g Substanz gaben nach der von Kaufler modifizierten Zeisel'schen Methode 0·2812 g Jodsilber.

Gef. C 50·72%, H 5·92%,  $OC_2H_5$  29·55%; ber. für  $C_6H_2CH_3(SCH_2COOC_2H_5)_3$ :  
C 51·12%, H 5·82%,  $OC_2H_5$  30·26%.

Sowohl mit Diazomethan in ätherischer, als auch mit Jodmethyl in alkalisch-alkoholischer Lösung entsteht aus dem Trithiomethylphloroglucin leicht ein Trimethyläther. Bei der Einwirkung von Salzsäure und Methylalkohol bleibt es jedoch unverändert, wie dies der Mischschmelzpunkt des verbleibenden Produktes mit der ursprünglichen Substanz (48 bis 54° C. unkorrigiert) zeigt.



2.5 g Trithiomethylphloroglucin wurden mit Diazomethan (aus 15 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan) behandelt. Es trat sofort lebhafte Reaktion ein. Der nach einiger Zeit noch gelb gefärbte Äther hinterließ nach dem Abdestillieren weiße Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 61 bis 63° C. (unkorrigiert) gaben.

1 g Trithiomethylphloroglucin, in 25 cm<sup>3</sup> einer zehnpromzentigen methylalkoholischen Kalilauge gelöst, mit 4 g Jodmethyl versetzt, eine Stunde am Wasserbade gelinde erwärmt, lieferte beim Erkalten ein Haufwerk weißer Nadeln. Dieses Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisiert. Sowohl der Schmelzpunkt als auch der Mischschmelzpunkt mit dem bei der Einwirkung von Diazomethan erhaltenen Produkte lag bei 61 bis 63° C. (unkorrigiert).

Bei beiden Darstellungsmethoden war die Ausbeute fast theoretisch.

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol. Die Oxydation derselben mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd sowie Bromierungen sollen noch weiter untersucht werden.

Die Analysen von vakuumtrockenen Substanzen beider Darstellungen stimmten mit der Formel  $C_6H_2CH_3(SCH_3)_3$  überein.

I. 0.2011 g Substanz gaben 0.3842 g Kohlendioxyd und 0.1109 g Wasser.

II. 0.2820 g Substanz gaben 0.5383 g Kohlendioxyd und 0.1558 g Wasser.

Gef. C I. 52.10%, II. 52.05%; H I. 6.12%, II. 6.13%; ber. für  $C_6H_2CH_3(SCH_3)_3$ :  
C 52.17%, H 6.08%.

Der Trimethyläther des Trithiomethylphloroglucins ergab bei der Nitrierung je nach der Reaktionstemperatur und Konzentration der Salpetersäure verschiedene Produkte. Der Äther wurde stets in Eisessig gelöst und hierauf entweder mit konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 oder rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 versetzt. Bei beiden Säurekonzentrationen erfolgte die Nitrierung zunächst in der Weise, daß 0.6 g Trimethyläther in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig unter gelindem Erwärmen in Lösung gebracht und



hierauf unter Wasserkühlung noch vor dem Abscheiden von größeren Krystallmengen (bei zirka  $30^{\circ}$ ) mit  $2\text{ cm}^3$  konzentrierter, beziehungsweise rauchender Salpetersäure versetzt wurden. Nach dem Aufhören der Reaktion und Ablassen der rot gefärbten Flüssigkeit wird das Reaktionsgemenge in zirka  $15\text{ cm}^3$  Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich ein allmählich erstarrendes Öl ab. Ganz analoge Nitrierungen wurden auch bei  $80^{\circ}$  vorgenommen, wobei jedoch zum Auflösen derselben Menge des Trimethyläthers bloß  $2\text{ cm}^3$  Eisessig dienten und beim Eingießen in Wasser sich kein Öl, sondern nach kurzer Zeit bereits Krystalle abschieden. Das Filtrat der ersten Abscheidungen lieferte ins Vakuum gestellt in allen Fällen noch weitere Substanzmengen. Es zeigte sich, daß beim Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur überwiegend eine Verbindung vom Schmelzpunkte  $84$  bis  $87^{\circ}\text{C}$ . (unkorrigiert) entsteht. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug hierbei bis  $80\%$  der theoretisch berechneten Menge. Wurde die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme vorgenommen oder mit rauchender Salpetersäure ohne Erwärmung, so bildete sich neben kleinen Mengen des vorgenannten Stoffes in erster Linie ein Produkt vom Schmelzpunkt  $178.5$  bis  $179.5^{\circ}\text{C}$ . (unkorrigiert). Die Menge des bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entstehenden Rohproduktes betrug bis  $85\%$  der theoretischen. Wenn endlich rauchende Salpetersäure in der Wärme zur Anwendung kam, so wurde neben geringen Mengen des zuletzt genannten Produktes eine Substanz vom Schmelzpunkt  $235$  bis  $237^{\circ}\text{C}$ . (unkorrigiert) erhalten. Die verschiedenen Verbindungen konnten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt werden.

Das bei  $84$  bis  $87^{\circ}\text{C}$ . schmelzende Produkt liefert aus Alkohol umkrystallisiert schöne, gelbe, prismatische Kryställchen und erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Petroläther und Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wurde es mit blauer Farbe aufgenommen.

Auf Grund der Analysen der vakuumtrockenen Substanz muß dieselbe als ein Mononitroderivat des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers angesehen werden.

- I. 0·1934 g Substanz gaben 0·3055 g Kohlendioxyd und 0·0905 g Wasser.
- II. 0·1452 g Substanz gaben 0·2306 g Kohlendioxyd und 0·0655 g Wasser.
- III. 0·2776 g Substanz gaben 12·8 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 19° C. und 750 mm Druck.
- IV. 0·1404 g Substanz gaben nach Carius 0·3524 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 43·07%, II. 43·31%; H I. 5·19%, II. 5·01%; N III. 5·31%; S IV. 34·46%; ber. für  $C_6HCH_3NO_2(SCH_3)_3$ : C 43·63%, H 4·72%, N 5·09%, S 34·90%.

Die Verbindung vom Schmelzpunkte 178·5 bis 179·5° C. schied sich aus Alkohol in Form feiner gelber Nadelchen ab und erwies sich als in Äther und Petroläther schwer, in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit violetter Farbe auf.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz, welche auch bei 100° keine weitere Gewichtsabnahme zeigte, ergaben Werte, die mit der Formel  $C_6HCH_3NO_2(SCH_3)_2SOCH_3$  in guter Übereinstimmung standen, folglich die Entstehung eines Monosulfoxydes des früher beschriebenen Mononitroderivates des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers bewiesen.

- I. 0·1555 g Substanz gaben 0·2336 g Kohlendioxyd und 0·0613 g Wasser.
- II. 0·2359 g Substanz gaben 0·3569 g Kohlendioxyd und 0·0963 g Wasser.
- III. 0·2842 g Substanz gaben 0·4265 g Kohlendioxyd und 0·1180 g Wasser.
- IV. 0·1782 g Substanz gaben 0·2678 g Kohlendioxyd und 0·0729 g Wasser.
- V. 0·1270 g Substanz gaben 5·75 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 23° C. und 746 mm Druck.
- VI. 0·1847 g Substanz gaben 8·5 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 20° C. und 731 mm Druck.
- VII. 0·1720 g Substanz gaben nach Carius 0·4090 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 40·97%, II. 41·26%, III. 40·92%, IV. 40·98%; H I. 4·38%, II. 4·53%, III. 4·61%, IV. 4·54%; N V. 5·12%, VI. 5·16%; S VII. 32·65%; ber. für  $C_6HCH_3NO_2(SCH_3)_2SOCH_3$ : C 41·23%, H 4·46%, N 4·81%, S 32·98%.

Die Aufklärung der Konstitution der bei 235 bis 237° C. schmelzenden Substanz, welche in Eisessig, Chloroform, Äther und verdünntem Alkohol leicht löslich ist und mit konzentrierter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen eine

gelbe Färbung gibt, muß erst einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

### Trithiophloroglucin.

Auch das bereits an anderem Orte beschriebene<sup>1</sup> Trithiophloroglucin konnte ähnlich wie das Trithiomethylphloroglucin in krystallinische Form übergeführt werden. Die bei der Wasserdampfdestillation sich abscheidenden Flocken wurden zu diesem Behufe in Benzol gelöst und schieden sich bei völligem Abdunsten dieses Lösungsmittels in Form weißer Krystalle ab, die, in Alkohol gelöst, beim Erkalten schöne, bei 57 bis 60° C. (unkorrigiert) schmelzende weiße Nadeln lieferten (l. c. 56 bis 58°).

Auch diese Verbindung gab, analog wie das Trithiomethylphloroglucin mit Chlor behandelt, das Trisulfosäurechlorid in Form seidenglänzender Nadeln vom Schmelzpunkte 184° C. (unkorrigiert).<sup>2</sup>

Das Triacetylprodukt des Trithiophloroglucins, welches seinerzeit nur durch reduzierende Acetylierung erhalten wurde, konnte nun auch analog wie dasjenige des Trithiomethylphloroglucins durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt werden.

Die so entstandene Triacetylverbindung des Trithiophloroglucins gab aus Alkohol umkrystallisiert weiße Nadeln, die den Schmelzpunkt von 73 bis 74° C. (unkorrigiert) zeigten, welchen auch das bei der reduzierenden Acetylierung dargestellte Produkt aufwies.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz standen mit der Formel  $C_6H_3(SCOCH_3)_3$  in guter Übereinstimmung.

I. 0·1999 g Substanz gaben 0·3501 g Kohlendioxyd und 0·0791 g Wasser.

II. 0·2432 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5735 g Bariumsulfat.

Gef. C 47·76%, H 4·39%, S 32·38%; ber. für  $C_6H_3(SCOCH_3)_3$ : C 48·00%  
H 4·00%, S 32·00%.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

<sup>2</sup> Jackson und Wing, Amer. Chem. Journ. 9, 329 (1888).



Auch das Kondensationsprodukt des Trithiophloroglucins mit Monochloressigsäure konnte ähnlich wie das des Trithiomethylphloroglucins gewonnen werden. Dasselbe stellt, analog gereinigt, weiße seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 179 bis 180° C. (unkorrigiert) dar, die in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Verbindung lieferte nach dem Trocknen im Vakuum mit der Formel  $C_6H_3(SCH_2COOH)_3$  übereinstimmende Zahlen.

- I. 0·2720 g Substanz gaben 0·4103 g Kohlendioxyd und 0·0811 g Wasser.
- II. 0·2674 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5360 g Bariumsulfat.
- III. 0·2739 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5508 g Bariumsulfat.
- IV. 0·1989 g Substanz gaben nach Carius 0·3940 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 41·130/0; H I. 3·310/0; S II. 27·520/0, III. 27·610/0, IV. 27·200/0;  
ber. für  $C_6H_3(SCH_2COOH)_3$ : C 41·370/0, H 3·440/0, S 27·580/0.

Die Titration ergab auch hier ein ähnliches Resultat wie beim Trithiomethylphloroglucin:

0·2602 g des vakuumgetrockneten Kondensationsproduktes verbrauchten in wässriger Lösung in der Wärme 0·1339 g KOH; berechnet 0·1256 g.

Dieses Kondensationsprodukt des Trithiophloroglucins gab einen öligen Äthylester, der noch leichter löslich war als das entsprechende Derivat des Trithiomethylphloroglucins. Nach analoger Reinigung gab der Ester, welcher bereits bei Zimmertemperatur schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum der Analyse unterworfen, mit der Formel  $C_6H_3(SCH_2COOC_2H_5)_3$  übereinstimmende Werte.

- I. 0·1988 g Substanz gaben 0·3641 g Kohlendioxyd und 0·1035 g Wasser.
- II. 0·1820 g Substanz gaben nach Zeisel-Kaufler 0·2912 g Jodsilber.

Gef. C 49·940/0, H 5·780/0,  $OC_2H_5$  30·670/0; ber. für  $C_6H_3(SCH_2COOC_2H_5)_3$ :  
C 50·000/0, H 5·550/0,  $OC_2H_5$  31·250/0.

Auch der bereits l. c. beschriebene Trimethyläther des Trithiophloroglucins läßt sich leicht nitrieren.

0·6 g, in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig unter mäßigem Erwärmen gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 unter Kühlung versetzt und analog, wie dies bereits



bei der Nitrierung des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers beschrieben wurde, weiter behandelt, geben ein Reaktionsprodukt, dessen Menge etwa 75% der theoretischen beträgt. Aus dem Rohprodukte kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol eine in dunkelgelben feinen Nadeln krystallisierende Verbindung gewonnen werden, die sich beim Erwärmen zunächst rot färbt und hierauf den konstanten Schmelzpunkt von 148 bis 150° C. (unkorrigiert) zeigt. Dieselbe ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol leicht, in Petroläther und Äther schwer löslich und färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure zuerst grünlich, dann blau.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz bewiesen, daß sich hier ein Mononitroprodukt des Trithiophloroglucintrimethyläthers gebildet hatte.

I. 0.1911 g Substanz gaben 0.2893 g Kohlendioxyd und 0.0788 g Wasser.

II. 0.1840 g Substanz gaben 8.5 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 724 mm Druck.

III. 0.1788 g Substanz gaben nach Carius 0.4744 g Bariumsulfat.

Gef. C 41.28%, H 4.57%, N 5.10%, S 36.43%; ber. für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:  
C 41.37%, H 4.21%, N 5.36%, S 36.78%.

Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure bei 80°, beziehungsweise von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur soll erst genauer untersucht werden.



# Über die Nitrierung der Hemipinsäure und ihrer Ester

von

**Rud. Wegscheider**, w. M. k. Akad., und **Alfons Klemenc**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1910.)

Während früher aus der Hemipinsäure und ihren Estern durch Abspaltung von Kohlendioxyd immer nur Abkömmlinge der Protokatechusäure erhalten worden waren, bekamen Wegscheider und Strauch<sup>1</sup> bei der energischen Nitrierung der Hemipin-*a*-methylestersäure den Methylester einer Dinitro-dimethoxybenzoesäure, die bei der Eliminierung der Nitrogruppen eine von der Veratrumsäure verschiedene Säure gab. Insbesondere aber führte der Umstand, daß derselbe Ester nach Wegscheider und Müller<sup>2</sup> auch bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-methylesters entsteht,<sup>3</sup> zu der Annahme, daß hier ein Abkömmling der benachbarten Dimethoxybenzoesäure vorliege. Dieser Schluß beruhte auf der Annahme, daß bei den erwähnten Nitrierungen keine Wanderung des am Carboxyl befindlichen Methyls eintrete. Um diesen Schluß zu stützen, war es von Wichtigkeit zu zeigen, daß die isomere Hemipin-*b*-methylestersäure bei der gleichen Behandlung einen Abkömmling der Protokatechusäure liefert. Diese Erwartung hat sich in

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 561 (1908).

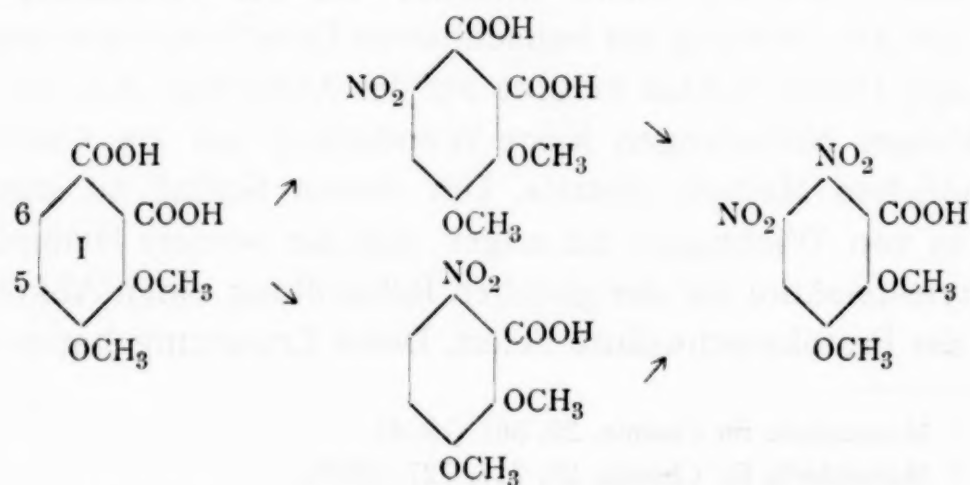
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 717, 727 (1908).

<sup>3</sup> Seither ist eine ähnliche Verdrängung der Aldehydgruppe durch die Nitrogruppe von Salway (Chem. Zentr., 1909, II, 810) beobachtet worden. Salway spricht sich gegen die Annahme aus, daß der Abspaltung der Aldehydgruppe ihre Oxydation zur Carboxylgruppe vorangehe. Doch bringt er keinen entscheidenden Beweis gegen diese Annahme bei. Vergl. übrigens Bistrzycki und Fellmann, Ber. D. ch. G., 43, 772 (1910).

der Tat erfüllt. Anschließend wurde auch die energische Nitrierung der freien Hemipinsäure und ihres Dimethylesters untersucht.

Ergebnis der Nitrierungsversuche. Die Hemipinsäure gibt nach Wegscheider und v. Rušnov<sup>1</sup> bei gelinder Nitrierung Nitrohemipinsäure und daneben in kleiner Menge eine bei 189° schmelzende Säure. Wir haben nun diese letztere Säure als 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure erkannt. Bei energischer Nitrierung entsteht sowohl aus diesen beiden Produkten der gelinden Nitrierung der Hemipinsäure als auch aus der Hemipinsäure direkt jene Säure, deren Methylester Wegscheider, Müller und Strauch aus der Hemipin-*a*-estersäure und aus Opiansäure-*n*-methylester erhalten hatten und die im freien Zustande von Wegscheider und Strauch<sup>2</sup> dargestellt wurde.

Es hat sich nunmehr ergeben, daß von den zwei Konstitutionsformeln, welche Wegscheider, Strauch und Müller als möglich erachtet hatten (5, 6- oder 4, 5-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure), die erstere zutrifft. Daneben wurde bei der energischen Nitrierung der Hemipinsäure in kleiner Menge eine zweite Dinitrodimethoxybenzoesäure unbekannter Stellung erhalten. Hiervon abgesehen, traten also bei der Nitrierung der Hemipinsäure folgende Vorgänge ein:



Die Hemipin-*a*-methylestersäure gibt nach Wegscheider, v. Rušnov und Strauch<sup>3</sup> bei gelinder Nitrierung die

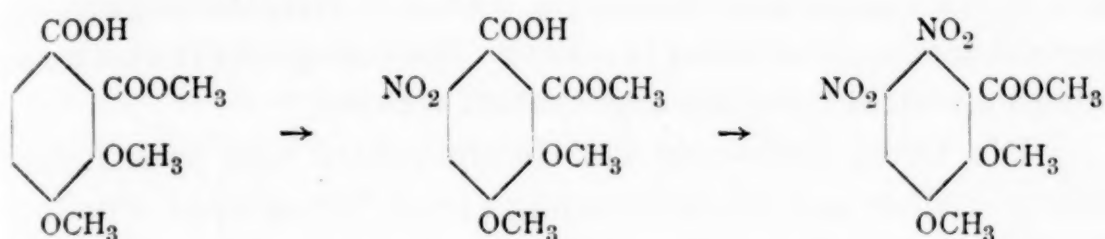
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 546 (1908).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 562 (1908).

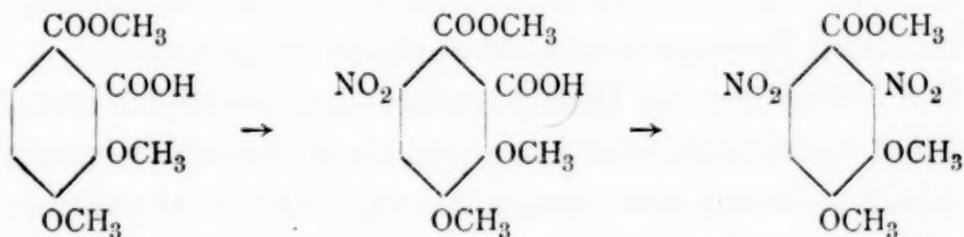
<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 554, 564 (1908).



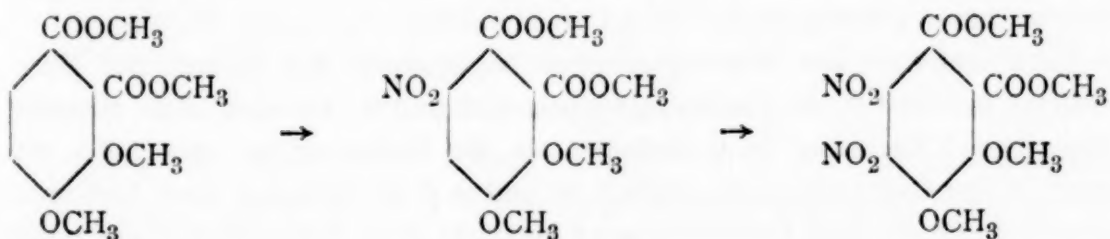
entsprechende Nitrohemipinestersäure, bei energischer Nitrierung dagegen den Methylester der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure:



Die Hemipin-*b*-methylestersäure gibt nach Wegscheider und v. Rušnov<sup>1</sup> bei gelinder Nitrierung ebenfalls die zugehörige Nitrohemipinestersäure. Im folgenden wird gezeigt, daß sie bei energischer Nitrierung 2,6-Dinitroveratrumsäuremethylester liefert:



Auch beim Hemipinsäuredimethylester bildet die Veresterung des Carboxyls einen ausreichenden Schutz gegen Kohlendioxydabspaltung bei der Nitrierung. Daher gelang es auf diesem Wege, die noch unbekannte Dinitrohemipinsäure zu erhalten:



Somit hat sich in allen Fällen das methylierte Carboxyl als bei der Nitrierung sehr widerstandsfähig erwiesen, wenn auch immerhin Nebenprodukte entstanden sind, die wahrscheinlich der Verseifung und Kohlendioxydabspaltung ihre Bildung verdanken.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 553 (1908).

Jedenfalls kann aber gesagt werden, daß bei der Nitrierung eine Wanderung der an Carboxyl gebundenen Methyle nicht eintritt. Man darf daher bei Konstitutionsermittlungen die Voraussetzung machen, daß bei Nitrierungen die veresterten Carboxyle ihre Stellung beibehalten, sofern sie nicht gänzlich abgespalten werden.

Die freien Carboxyle der Hemipinsäure und ihrer Ester-säuren bleiben nur bei Einführung einer Nitrogruppe erhalten. Bei Einführung der zweiten Nitrogruppe wird nicht der Wasserstoff in 5 (Formel I) ersetzt, sondern freies Carboxyl, gleichgültig in welcher Stellung, abgespalten. Bei der Nitrierung der freien Hemipinsäure wird nicht das sonst leichter abspaltbare Carboxyl in 2, sondern das Carboxyl in 1 abgespalten. Hierauf oder auf der Veresterung des Carboxyls in 2 beruht eben die Möglichkeit, von der Hemipinsäure zu Abkömmlingen der benachbarten Brenzkatechincarbonsäure zu gelangen.

Die Nitrierung der Hemipinsäure und ihrer Abkömmlinge entspricht durchwegs der Annahme, daß Methoxylgruppen auf die Stellung der neu eintretenden Substituenten größeren Einfluß nehmen als die Carboxyl- oder Nitrogruppe. Für die Hydroxylgruppe ist ein vorherrschender Einfluß wohl bekannt. Es ergibt sich also, daß die Methoxylgruppen sich von der Hydroxylgruppe in der Stärke der orientierenden Wirkung nicht wesentlich unterscheiden.

Da die Methoxylgruppen nicht durch die Nitrogruppen verdrängt werden können, können Nitrogruppen bei der Hemipinsäure nur in den Stellungen 1, 2, 5 und 6 eintreten. Die Methoxylgruppen begünstigen den Eintritt der Nitrogruppen in 1 und 6, die Carboxylgruppen in 5 und 6. Es muß also zunächst überwiegend Nitrierung in 6 eintreten, da die Nitrierung in 1 nur unter Abspaltung der Carboxylgruppe möglich ist und in 6 die Wirkung einer Methoxylgruppe durch die einer Carboxylgruppe verstärkt wird. Indes bewirkt die zweite Methoxylgruppe immerhin schon auch bei gelinder Nitrierung teilweise Verdrängung des Carboxyls in 1 durch die Nitrogruppe. Die Stellung 5, deren Nitrierung nur durch eine Carboxylgruppe begünstigt wird, bleibt frei.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich für die Nitrierung der Nitrohemipinsäure, 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure, der Ester der Hemipinsäure und der Nitrohemipin-*b* (2)-methylestersäure unter der Voraussetzung anstellen, daß die Wirkung der  $\text{COOCH}_3$ -Gruppen sich von der der Carboxylgruppen nicht wesentlich unterscheidet.

Nur die Nitrierung der Nitrohemipin-*a* (1)-methylestersäure wird nicht ausschließlich durch die Methoxylgruppen bestimmt. Es sind nur die Stellungen 2 und 5 angreifbar, erstere unter Kohlendioxydabspaltung. Die *p*-Stellungen zu den Methoxylgruppen sind durch unangreifbare Gruppen besetzt. Die Methoxylgruppen können also nur noch zu *o*-Substitution Veranlassung geben, und zwar gerade in den beiden angreifbaren Stellen 2 und 5. Die Nitrierung in 5 wird außerdem durch eine Carboxylgruppe begünstigt, die in 2 durch die Nitrogruppe. Da nun die Nitrierung tatsächlich in 2 eintritt, ergibt sich, daß die Nitrogruppe kräftiger richtend wirkt als die Carboxylgruppe.

Konstitution der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure. Sie ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Sie entsteht aus Hemipinsäure.
2. Sie ist von den drei möglichen Nitroveratrumsäuren verschieden.
3. Sie ist durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht veresterbar.
4. Sie ist in 4-Nitrobrenzkatechin und dessen Äther (5-Nitroguajakol, 4-Nitroveratrol) überführbar.

Schon die Kombination zweier geeignet gewählter von diesen Tatsachen genügt, um die Stellung aller Substituenten festzulegen. Aus der Nichtveresterbarkeit folgt, daß die Carboxylgruppe zwei *o*-Substituenten hat. Zur Festlegung der Stellung der Carboxylgruppe und der übrigen Substituenten genügt dann entweder die Entstehung aus Hemipinsäure (da eine di-*o*-substituierte Säure nur herauskommen kann, wenn das Carboxyl 1 durch die Nitrogruppe verdrängt wird) oder die Überführbarkeit in 4-Nitroveratrol (weil nur die Einfügung des Carboxyls zwischen NO<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub> zu einer di-*o*-substituierten Säure führt). Die Konstitution folgt also auf zwei verschiedenen Wegen, die allerdings eine Beobachtung gemeinsam haben. Die Verschiedenheit von den drei Nitroveratrumsäuren bildet eine erwünschte Bestätigung dieses Ergebnisses. Die Konstitution der Säure ist also mit großer Sicherheit festgestellt.

Der Schluß auf die Konstitution der Säure aus den unter 3. und 4. angeführten Beobachtungen enthält keine Annahme über die Konstitution der Hemipinsäure. Die Bildung der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure in Verbindung mit der Anhydridbildung der Hemipinsäure kann daher als ein neuer Beweis für die Konstitution der Hemipinsäure betrachtet werden. Für die Zuweisung einer unsymmetrischen Formel an die Hemipinsäure würde schon



der Nachweis genügen, daß die 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure von den drei Nitroveratrumsäuren verschieden ist.

Konstitution der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure. Der Schluß auf die Stellung des Carboxyls in dieser Säure, welcher von Wegscheider, Strauch und Müller gezogen worden war, ist durch den hier erbrachten Nachweis, daß bei der Nitrierung der isomeren Hemipinestersäuren isomere Dinitrodimethoxybenzoesäuren entstehen und daß überhaupt die veresterte Carboxylgruppe bei der Nitrierung sehr widerstandsfähig ist, gefestigt worden. Die Stellung des Carboxyls und der einen Nitrogruppe in 6 (für welche die genannten Autoren die Stellungen 4 und 6 offen gelassen hatten) folgt ferner daraus, daß die Säure aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure entsteht, die Stellung der anderen Nitrogruppen in 5, welche schon die genannten Autoren als sehr wahrscheinlich bezeichnet hatten, aus der Überführung der Nitrohemipinsäure in diese Dinitrodimethoxybenzoesäure.

Konstitution und Verhalten der 2,6-Dinitroveratrumsäure. Die Stellung des Carboxyls in dem durch Nitrierung der Hemipin-*b*-estersäure entstehenden Dinitroveratrumsäureester folgt aus der Bildungsweise (mit Rücksicht darauf, daß die isomeren Hemipinestersäuren isomere Dinitrosäuren geben) und unabhängig davon aus der Darstellung aus 6-Nitroveratrumsäureester. Die Stellung der einen Nitrogruppe in 6 ergibt sich ebenfalls aus der letztgenannten Bildungsweise und wohl auch daraus, daß die entsprechende Nitrohemipinestersäure fast sicher das Zwischenprodukt bei der Bildung aus der Hemipinestersäure ist.

Für die zweite Nitrogruppe bleiben die Stellungen 5 und 2 übrig. Die Entscheidung wurde durch die Untersuchung eines sehr merkwürdigen Verhaltens des Esters herbeigeführt. Er verhält sich nämlich wie der Ester einer zweibasischen Säure: er kann nur durch die berechnete Menge Kalilauge zu der zugehörigen Dinitroveratrumsäure verseift werden, liefert dagegen mit überschüssiger, wenn auch sehr verdünnter Kalilauge eine Dinitrodioxybenzoe monomethyläthersäure, deren Disilbersalz durch Jodmethyl wieder leicht in den ursprünglichen Ester verwandelt werden kann.



Diese Dinitrodioxybenzoemonomethyläthersäure hat sich nun als durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht veresterbar erwiesen. Hieraus folgt, daß das Carboxyl zwei Ortho-substituenten hat und damit die Stellung 2 für die zweite Nitrogruppe.

Sie hat sich ferner als identisch erwiesen mit der Dinitromethylhypogallussäure, welche Matthiessen und Foster durch Nitrieren der Methylhypogallussäure (*i*-Vanillinsäure) erhalten hatten. Hierdurch ist die Stellung ihrer freien Hydroxylgruppe in 3 festgelegt. Diese Identität in Verbindung mit der Unveresterbarkeit genügt aber ferner schon ohne Heranziehung weiterer Beobachtungen, um die Stellung aller Substituenten in der Dinitro-*i*-vanillinsäure und damit auch in der Dinitroveratrumsäure zu erschließen. Somit kann die Konstitution dieser Säure als sicher festgestellt gelten.

Daß das Methoxyl in 3 das leicht verseifbare ist, bietet übrigens noch einen weiteren Grund, die eine Nitrogruppe in 2 anzunehmen. Die leichte Verseifbarkeit dieses Methoxyls und sein verhältnismäßig stark saurer Charakter machen es wahrscheinlich, daß es zu einer Nitrogruppe in *o*-Stellung steht. Daß die leichte Verseifbarkeit bloß auf dem Einfluß der *p*-ständigen Nitrogruppe und der dadurch ermöglichten Bildung eines *p*-chinoiden Stoffes beruhe, ist nicht wahrscheinlich, weil im 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester bei der in gleicher Weise ausgeführten Verseifung<sup>1</sup> die Methoxyle mindestens ziemlich unangegriffen blieben. Wohl aber scheint das Zusammenwirken einer *o*- und *p*-ständigen Nitrogruppe (wie in den Pikrinsäureäthern) für das Zustandekommen der Leichtverseifbarkeit durch Alkalien erforderlich zu sein; denn der Dinitrohemipinsäuredimethylester, bei dem ein Methoxyl eine *o*-ständige, das andere eine *p*-ständige, aber keines eine *o*- und eine *p*-ständige Nitrogruppe hat, läßt sich zu Dinitrohemipinsäure verseifen.

Zur V. Meyer'schen Esterregel. Die Veresterung der 2, 6-Dinitro-*i*-vanillinsäure und der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol ist nicht gelungen. Dagegen gab die 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure bei ähnlicher Behandlung eine wenn auch nur geringe Menge Ester. Da Methoxyl nicht zu den besonders stark »sterisch hindernden« Gruppen gehört, wäre dieses Ergebnis nicht besonders bemerkenswert, wenn nicht bei der um die Nitro-

<sup>1</sup> Wegscheider und Strauch, Monatshefte für Chemie, 29, 562 (1908).

gruppe in 5 ärmeren, aber bezüglich der Orthosubstituenten völlig gleichen 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure die Veresterung völlig ausgeblieben wäre. Es hat also der Eintritt der Nitrogruppe in 5 den Einfluß der doppelten *o*-Substitution etwas vermindert. Man sieht hier deutlich, daß es sich bei den »nicht veresterbaren« Säuren nur um Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Bei der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure wirkt eben der beschleunigende Einfluß der zum Carboxyl *m*-ständigen Nitrogruppe dem verzögernden Einfluß der *o*-Substituenten genügend stark entgegen, so daß dies beim präparativen Arbeiten merkbar wird.

## Versuche.<sup>1</sup>

### I. Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure.

Die zu den folgenden Versuchen notwendige Hemipin-*b*-methylestersäure wurde nach Wegscheider<sup>2</sup> dargestellt. Um eine größere Ausbeute an *b*-Ester zu erhalten, empfiehlt sich folgende Abänderung. Es wird reiner Methylalkohol mit HCl in der Kälte gesättigt; dann wird auf je 4 Gewichtsteile Alkohol 1 Gewichtsteil Hemipinsäure eingetragen und 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird mehr als die Hälfte des Methylalkohols abdestilliert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt ein Öl, welches mit nicht zu stark verdünntem Ammoniak bis zur bleibenden alkalischen Reaktion verrieben wird. Während des Verreibens scheidet sich der Neutralester ab, der von der ammoniakalischen Lösung abgesaugt wird. Die ammoniakalische Lösung gibt beim Ansäuern mit konzentrierter HCl ein bald erstarrendes Öl. Diese Ausscheidung und das durch Ausäthern des Filtrats gewonnene Produkt werden nach Wegscheider aus Benzol umkrystallisiert. Nach diesem Vorgang erhält man bis zu 80% Hemipinsäure-*b*-methylester, der Rest ist größtenteils Neutralester.

### 2, 6-Dinitroveratrumsäuremethylester (2, 6-Dinitro-3, 4-dimethoxybenzoesäuremethylester).

Der Stoff entsteht bei der Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure mit rauchender Salpetersäure ohne Lösungsmittel bei höherer Temperatur; aus den schwer trennbaren Nebenprodukten der Reaktion konnten je nach Umständen

<sup>1</sup> Von A. Klemenc.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 365 (1882); 16, 88 (1895).

Nitrohemipin-*a*-methylestersäure oder Nitrohemipinsäure abgeschieden werden.

Für die Darstellung des Dinitroveratrumsäureesters eignet sich folgende Vorschrift: In 20  $\text{cm}^3$  Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.52), die auf 80 bis 90° erwärmt ist, werden innerhalb 10 Minuten 5 g fein gepulverte Hemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 137 bis 138°) in ganz kleinen Anteilen eingetragen. Es tritt sofort Lösung ein. Die Lösung wird noch eine halbe bis drei Viertel-Stunden bei 90° gehalten, dann abgekühlt und in 40  $\text{cm}^3$  kaltes Wasser gegossen. Hierbei entsteht eine weiße, gallertartige Fällung, die durch Umrühren krystallinisch wird. Zusatz von Kochsalz zum Filtrat verursacht bisweilen noch eine weitere Ausscheidung. Nach dem Abfiltrieren werden die Fällungen mit Wasser, dem tropfenweise Ammoniak hinzugefügt wird, bis zur bleibenden alkalischen Reaktion verrieben und das Ungelöste (ungefähr 1.2 g, Schmelzpunkt um 120°) aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Eine wesentlich bessere Ausbeute konnte nicht mit Sicherheit erreicht werden. Versuche, bei denen für 5 g Estersäure 30  $\text{cm}^3$  Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.49) angewendet und 5 bis 30 Minuten am kochenden Wasserbad erwärmt wurden, gaben zwar bisweilen bis 2 g rohen Neutralester, bisweilen aber viel schlechtere Ausbeuten.

Die ammoniakalischen Lösungen gaben beim Ansäuern meist geringe Niederschläge mit unscharf zwischen 130 und 150° liegenden Schmelzpunkten. Durch Auskochen mit Benzol konnte daraus als schwerlöslich Nitrohemipinsäure (Schmelzpunkt 154 bis 155°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt) gewonnen werden. Wurde die Nitrierung bei 60 bis 65° ausgeführt, so war die Menge der sauren Substanzen beträchtlich (bis 2.8 g). Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte daraus Nitrohemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 148 bis 149°) erhalten werden, welche durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Durch weiteres Nitrieren kann man aus dem sauren Rohprodukt Dinitroveratrumsäureester erhalten; er entsteht also wahrscheinlich aus der Nitrohemipin-*b*-methylestersäure.

Die salpetersaure Mutterlauge gab an Äther Salpetersäure und organische Substanzen ab. Dampft man die ätherische Lösung völlig ab, so erhält man heftige Zersetzung unter Bildung roter Dämpfe. Wurde der Äther nur teilweise verdampft und dann über Ätzkali und Chlorcalcium verdunsten gelassen, so erhält man wechselnde Mengen (bis 0.9 g) schmieriger oder unscharf (zwischen 80 und 130°) schmelzender Substanzen, aus welchen reine Stoffe nicht gewonnen werden konnten. Ein Teil des Hemipinesters scheint total verbrannt zu werden.



Das in  $\text{NH}_3$  unlösliche Nitrierungsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol feine, weiße, glänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis  $136.5^\circ$ , der sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht änderte. Es ist in kaltem Methylalkohol mäßig, in heißem sehr leicht löslich.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz zeigten, daß ein Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester vorlag.

I.  $0.2424\text{ g}$  gaben  $0.3707\text{ g CO}_2$ ,  $0.0738\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.2381\text{ g}$  gaben  $0.3646\text{ g CO}_2$ ,  $0.0733\text{ g H}_2\text{O}$ .

III.  $0.2067\text{ g}$  gaben  $19\text{ cm}^3\text{ N}_2$  über  $\text{KOH}$  (1 : 1) bei  $23^\circ\text{ C}$  und  $745\text{ mm Hg}$ .

IV.  $0.2540\text{ g}$  gaben nach Zeisel  $0.6282\text{ g AgJ}$ .

Gef. C I. 41.71, II. 41.76; H I. 3.41, II. 3.44; N 10.20,  $\text{OCH}_3$  32.68%.

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_7\text{HO}_5\text{N}_2(\text{OCH}_3)_3$  C 41.94, H 3.52, N 9.79,  $\text{OCH}_3$  32.53%.

Durch Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure wird der Ester bei Zimmertemperatur und bei  $100^\circ$  nicht angegriffen.

Darstellung des Esters aus 6-Nitroveratrum-säuremethylester. Eine Weaternitrierung der freien 6-Nitroveratrum-säure ist, wie noch unten erwähnt wird, wiederholt mit negativem Ergebnis versucht worden, da  $\text{CO}_2$ -Abspaltung eintritt. Es zeigte sich aber, daß der Ester der 6-Nitroveratrum-säure leicht weaternitriert werden kann.

$0.6\text{ g}$  6-Nitroveratrum-säuremethylester, welcher nach Tiemann und Matsmoto<sup>1</sup> hergestellt wurde, wurde in  $3\text{ g}$  rauchende Salpetersäure (1.53), die auf  $90^\circ$  erwärmt war, eingetragen. Nach 10 Minuten Stehen am kochenden Wasserbad wurde abkühlen gelassen und in Wasser gegossen. Die Wasserfällung wurde mit verdünntem Ammoniak verrieben, welches aber nur geringe Spuren löste. Dieser unlösliche Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt lange Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis  $135^\circ$  ( $0.25\text{ g}$ ). Der Mischschmelzpunkt mit dem Dinitroester aus der Hemipin-*b*-methylestersäure war 134 bis  $135^\circ$ . Die beiden Stoffe sind also identisch.

In der Mutterlauge blieb ein Stoff vom Schmelzpunkt 98 bis  $110^\circ$ , der sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht reinigen

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 132 (1878).



ließ. Er bestand aber in der Hauptsache ebenfalls aus 2, 6-Dinitroveratrum-säureester. Denn beim Verseifen mit Kalilauge gab er einen Stoff vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$  (unter starkem Aufschäumen), der ohne weitere Reinigung mit der Dinitroisovanillinsäure keine Schmelzpunkterniedrigung gab.

### 2, 6-Dinitroisovanillinsäure.

10  $\text{cm}^3$  Wasser, in welche 1.5 g Dinitroveratrum-säureester (vom Schmelzpunkt  $136$  bis  $137^{\circ}$ ) eingetragen wurden, werden zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wird tropfenweise verdünnte Kalilauge eingetragen, bis die alkalische Reaktion bleibend und alles in Lösung gegangen ist. Man erhält so eine rote Lösung. Beim Ansäuern scheiden sich 1.1 g eines gelben, krystallinischen Stoffes vom Schmelzpunkt  $204^{\circ}$  ab. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhält man noch etwas unreine Substanz (0.3 g, Schmelzpunkt  $195^{\circ}$ ). Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird der konstante Schmelzpunkt  $206^{\circ}$  erreicht. Einige Grade unter dem Schmelzpunkt tritt Braunfärbung ein. Beim Schmelzen findet heftige Zersetzung unter Ausstoßung eines braunen Dampfes statt.

Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus mit einem Mol Wasser.

0.3221 g lufttrockener Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  0.0216 g.

Gef. 6.71 %  $\text{H}_2\text{O}$ , ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  6.53 %.

Beim langsamen Verdunsten bilden sich große, wohl ausgebildete Krystalle. Die nicht zu verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Fällung. In Benzol ist die Säure schwer löslich.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr gelang es trotz Anwendung aller Vorsicht (Murmans'sche Schiffchen u. dgl.) nicht, heftige Zersetzung zu vermeiden; infolge dessen sind die Kohlenstoffwerte zu niedrig gefunden. Doch folgt aus der Entstehung der Substanz, der Methoxylbestimmung, der Titration sowie aus der Analyse ihrer Abkömmlinge mit genügender Sicherheit die Formel einer Dinitro-*i*-vanillinsäure.

I. 0.3005 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0.3950 g  $\text{CO}_2$  und 0.0639 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.2527 g gaben 0.3382 g  $\text{CO}_2$  und 0.0554 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0·2176 g getrockneter Substanz gaben bei der Methoxyl- und Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer 0·2125 g AgJ (davon bei der Methylimidbestimmung nur sehr wenig).

Gef. C I. 35·85, II. 36·51; H I. 2·38, II. 2·45; OCH<sub>3</sub> 12·90%. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>) C 37·20, H 2·35, OCH<sub>3</sub> 12·02%.

Bei der Titration verhält sich die Säure zweibasisch.

0·2571 g bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten 20·26 cm<sup>3</sup> 0·09258-n-Kalilauge.

Äquivalentgewicht gef. 137, ber. für 1/2 C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 129.

Eine Säure C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ist von Matthiessen und Foster<sup>1</sup> durch Nitrierung der *i*-Vanillinsäure (Methylhypogallussäure) erhalten und als Dinitromethylhypogallussäure bezeichnet worden. In der uns zugänglichen Literatur ist kein Schmelzpunkt angegeben, wohl aber eine von v. Lang ausgeführte Krystallmessung. Hierdurch war es möglich zu zeigen, daß die Dinitromethylhypogallussäure mit der 2,6-Dinitroisovanillinsäure identisch ist. Herr Hofrat V. v. Lang hatte die Güte, auch eine aus Wasser krystallisierte Probe der 2,6-Dinitroisovanillinsäure aus Hemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 205°) zu untersuchen und teilt uns darüber folgendes mit:

»Dinitroisovanillinsäure ist formgleich mit Dinitromethylhypogallic acid, mit der sie auch dieselbe Ausbildung hat. Es wurden gemessen:

$$110.\bar{1}10 = 90^{\circ} 49' (91^{\circ} 2)$$

$$110.001 = 80^{\circ} - (80^{\circ} 4)$$

$$001.\bar{1}\bar{1}1 = 49^{\circ} 44' (49^{\circ} 40)$$

$$\bar{1}\bar{1}1.110 = 50^{\circ} 48' (50^{\circ} 16)$$

Die eingeklammerten Zahlen sind die für Dinitromethylhypogallic acid berechneten Werte.«

Daß in der Dinitroisovanillinsäure die beiden Orthostellungen zum Carboxyl Substituenten tragen, geht daraus hervor, daß die Säure durch Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas nicht verestert wird.

<sup>1</sup> Jahresber. f. Ch. 1867, 520.

In die siedende Lösung der Säure in einem großen Überschuß von Methylalkohol wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung und dann noch 3 Viertelstunden eingeleitet. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung auf 20 cm<sup>3</sup> für 1 g Säure eingengt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand erstarrte bald, schmolz dann bei 203 bis 204° und gab mit der Dinitro-*i*-vanillinsäure keine Schmelzpunkterniedrigung.

Die Anwesenheit eines phenolischen Hydroxyls wurde durch Acetylierung nachgewiesen.

Silbersalze. Wird 1 Mol der Säure in wässriger Lösung mit 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Silbernitrat versetzt, so fällt das Monosilbersalz als gelber, krystallinischer, beim Erwärmen verpuffender Niederschlag aus.

- I. 0·4292 g wurden mit verdünnter Kalilauge gekocht und das ausgeschiedene Ag<sub>2</sub>O im Wasserstoffstrom reduziert, wodurch 0·1237 g Ag erhalten wurden. Aus der alkalischen Lösung konnte die Säure unzersetzt zurückgewonnen werden.
- II. 0·1710 g gaben in gleicher Weise 0·0499 g Ag.  
Ag gef. I. 28·82, II. 29·18%; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Ag 29·56%.

Dagegen erhält man durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Wegkochen des geringen Überschusses und Fällen der konzentrierten Lösung mit Silbernitrat einen roten Niederschlag. Er ist jedenfalls das Disilbersalz, wie aus der Einwirkung von Jodmethyl hervorgeht.

Überführung in 2,6-Dinitroveratrumsäuremethylester. Das rote Silbersalz wurde 14 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen, dann das Jodmethyl verjagt. Durch Auskochen mit Benzol wurde ein Stoff vom Schmelzpunkt 126 bis 127° erhalten, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 137° bildete und mit 2,6-Dinitroveratrumsäureester keine Schmelzpunkterniedrigung gab.

### 2, 6-Dinitro-*i*-vanillinsäuremethylester.

Das Monosilbersalz der 2,6-Dinitroisovanillinsäure wurde 20 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen. Dann wurde das Jodmethyl verdunstet, der Rückstand mit Benzol ausgekocht, die gelbe Lösung eingengt und mit Petroläther versetzt. Durch neuerliche Fällung aus Benzol mit Petroläther konnte der Schmelzpunkt



auf 149 bis 150° (nach vorhergegangenen Erweichen) gebracht werden. Indes war die Substanz noch nicht rein. Beim Auflösen in verdünntem Ammoniak blieb eine kleine Menge (wohl Dinitroveratrumsäureester) ungelöst. Der aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällte Dinitro-*i*-vanillinsäureester schmolz bei 163 bis 164°. Er ist in heißem Wasser mäßig löslich und krystallisiert aus dieser Lösung wie auch beim langsamen Versetzen der benzolischen Lösung mit Petroläther in langen, gelben Nadeln. Von der isomeren 2, 6-Dinitroveratrumsäure unterscheidet er sich durch die Acetylierbarkeit und den Schmelzpunkt. Auch ergibt sich beim Mischen eine Schmelzpunkterniedrigung (bei Anwendung einer Probe vom Schmelzpunkt 163 bis 164° Mischschmelzpunkt 140 bis 165°). Er gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

Die Analyse wurde mit noch nicht ganz reiner Substanz vom Schmelzpunkt 149 bis 150° ausgeführt und gab deshalb einen etwas zu hohen Methoxylgehalt.

0.1434 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.2680 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 24.69%; ber. für Dinitro-*i*-vanillinsäuremethylester C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 22.81%; für Dinitroveratrumsäuremethylester C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>HO<sub>5</sub>N<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 32.53%.

Die Gegenwart eines phenolischen Hydroxyls folgt aus der Acetylierbarkeit. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure und Eingießen in Wasser wurden glänzende Blättchen erhalten, die nach Fällung aus Benzol mit Petroläther bei 126 bis 129° schmolzen und mit der unveränderten Substanz den Mischschmelzpunkt 116 bis 145° gaben.

#### Acetyl-2, 6-Dinitroisovanillinsäure.

1/2 g Dinitro-*i*-vanillinsäure (Schmelzpunkt 206°) wurde in 30 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid eingetragen und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben. Es trat Lösung ein. Nach 12 Stunden wurde in Wasser gegossen, wobei jedoch keine krystallinische Ausscheidung eintrat. Nach vollständigem Zersetzen des Anhydrids wurden durch Ausäthern 0.48 g Substanz vom Schmelzpunkt 150° unter starkem Aufschäumen erhalten.



Dieselbe ist im Gegensatz zur angewendeten Säure in Benzol leicht löslich.

Das Acetylprodukt wurde durch Lösen in Benzol und Petrolätherfällung gereinigt. Man erhält so ein weißes Krystallmehl vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  unter lebhaftem Aufschäumen.

0.2787 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel  $10.79 \text{ cm}^3$  0.09258-N-Kalilauge.

$\text{COCH}_3$  gef.  $15.42\%$ ; ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_2(\text{COCH}_3)$   $14.34\%$ .

Die Acetyldinitro-*i*-vanillinsäure wird durch einstündiges Erwärmen mit Kalilauge auf  $100^{\circ}$  zu 2,6-Dinitroisovanillinsäure (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt  $204^{\circ}$ ) verseift.

### 2,6-Dinitroveratrumsäure.

Es wurden 1.19 g Dinitroveratrumsäuremethylester mit genau der berechneten Menge wässriger Kalilauge (auf 1 Mol Ester 1 Mol KOH) versetzt. Da in der Kälte nur sehr langsam eine Verseifung einzutreten schien, wurde bei  $100^{\circ}$  stehen gelassen. Nach 12 Stunden konnte noch deutlich alkalische Reaktion nachgewiesen werden. Der noch ungelöste Ester (0.3 g, Schmelzpunkt  $137^{\circ}$ ) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde nach dem Einengen auf  $10 \text{ cm}^3$  mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein voluminöser Niederschlag vom Schmelzpunkt  $174$  bis  $182^{\circ}$  (0.74 g) auszuschcheiden begann. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man bis zentimeterlange gelbliche Nadeln, die bei  $191^{\circ}$  weich werden und bei  $194$  bis  $195^{\circ}$  schmelzen. Umkrystallisieren aus Benzol ändert den Schmelzpunkt ebenfalls nicht. Mit 2,6-Dinitroisovanillinsäure (Mischschmelzpunkt  $182^{\circ}$ ) und mit der von Wegscheider und Strauch<sup>1</sup> dargestellten Dinitrodimethoxybenzoesäure (Mischschmelzpunkt  $158$  bis  $166^{\circ}$ ) gibt sie Schmelzpunkt-erniedrigungen.

Die Substanz ist in Wasser in der Kälte wenig, leichter in der Kochhitze löslich, ziemlich schwer löslich in heißem Benzol. Sie gibt keine Eisenreaktion und kein unlösliches Kupfersalz.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 563 (1908).

0.2101 g (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet) gaben 0.3063 g CO<sub>2</sub> und 0.0599 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 39.76, H 3.19%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> C 39.69, H 2.96%.

Die Substanz ist nicht acetylierbar, enthält also kein phenolisches Hydroxyl.

0.15 g wurden mit einem großen Überschuß Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser scheiden sich zum kleinen Teil weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° ab. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern einen Stoff, der nach dem Fällern aus Essigester mit Petroläther den Schmelzpunkt 190 bis 193° zeigte. Beide Teile erweisen sich durch Mischschmelzpunkte als unveränderte 2, 6-Dinitroveratrumsäure.

Die vorliegende Säure ist die erste bekannte Dinitroveratrumsäure. Zwar gibt Merck<sup>1</sup> an, daß durch Nitrierung der freien Nitroveratrumsäure leicht die Dinitroverbindung erhalten werden könne. Aber er gibt keinen Schmelzpunkt an und konnte stimmende Analysenwerte nicht erhalten. Tiemann und Matsmoto<sup>2</sup> haben dann gefunden, daß die Nitrierung der freien Nitroveratrumsäure unter Kohlendioxydabspaltung verläuft.

Die Säure ist wegen der Verschiedenheit der Methylester und der Mischschmelzpunkte verschieden von der von Wegscheider und Strauch dargestellten Dinitrodimethoxybenzoesäure und wohl auch von der wenig charakterisierten, in wässriger Lösung nicht sauer reagierenden Evernitinsäure (Dinitroeverninsäure) von Hesse.<sup>3</sup>

## II. Nitrierung des Hemipinsäuredimethylesters.

Der verwendete Hemipinsäuredimethylester wurde nach Wegscheider<sup>4</sup> dargestellt.

Bei der Nitrierung mit Salpetersäure treten nacheinander zwei Nitrogruppen ein, so daß man den Dimethylester der 6-Nitrohemipinsäure und den der Dinitrohemipinsäure erhält.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 108, 59 (1858).

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 9, 938 (1876).

<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm., 117, 300 (1861).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 88 (1895).

Kurze Einwirkung von Salpetersäure bei 50 bis 60° liefert ziemlich glatt den Nitrohemipinsäureester. Die zweite Nitrogruppe kann nur durch energische Nitrierung eingeführt werden.

#### 6-Nitrohemipinsäuredimethylester.

10 g Hemipinsäureester wurden in ein mit 50 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure (1·50) beschicktes Becherglas, welches in ein Wasserbad von 50 bis 60° eintauchte, allmählich eingetragen und dann noch 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten und Eingießen in 70 cm<sup>3</sup> kaltes Wasser wurde so lange (ungefähr 6 Stunden) stehen gelassen, bis keine Ausscheidung mehr eintrat.

Der Niederschlag (10 g) schmolz bei 65 bis 98°. Er war in verdünntem Ammoniak größtenteils unlöslich. Das Ungelöste erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als Nitrohemipinsäuredimethylester. Aus der ammoniakalischen Lösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 0·3 g einer Substanz gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 176 bis 178° schmolz und 41·1% C, 3·4% H ergab. Ihre Natur wurde nicht aufgeklärt. Aus der salpetersauren Mutterlauge konnte neben geringen Mengen anderer Produkte durch Ausäthern, Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge, Verdunsten des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methylalkohol eine kleine Menge eines von Nitrohemipinsäureester wahrscheinlich verschiedenen Stoffes vom Schmelzpunkt 82 bis 83° gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Nitrohemipinsäureester betrug 80% des Gewichtes des angewendeten Esters.

Auch bei einstündigem Erhitzen mit Salpetersäure auf 50 bis 60° tritt in der Regel ganz überwiegend Nitrohemipinsäureester auf. Hierbei macht es keinen Unterschied, ob durch Luftdurchleiten entfärbte oder rote Salpetersäure angewendet worden ist. Nur einmal wurde aus unbekannter Ursache bei einstündigem Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure (1·49) auf 50 bis 60° in erheblicher Menge der Dinitroester erhalten.

Der Nitrohemipinsäuredimethylester erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem von Weg-



scheider und v. Rušnov<sup>1</sup> dargestellten. Den Schmelzpunkt (83 bis 84°) habe ich indes höher gefunden als v. Rušnov (77 bis 78°). Bei langsamem Verdunsten der methylalkoholischen Lösung bilden sich meßbare Krystalle, über welche Herr Hofrat V. v. Lang folgende Mitteilung zu machen die Güte hatte:

»Krystallsystem triklin.  $a : b : c = 1 : 0.7192 : 0.6303$ .

$$bc = 88^\circ 0' \quad 010.001 = 92^\circ 11'$$

$$ca = 88^\circ 56' \quad 001.100 = 91^\circ 22'$$

$$ab = 98^\circ 31' \quad 100.010 = 81^\circ 24'$$

Beobachtete Formen: 100, 001, 110,  $\bar{1}10$ , 201, 203, 111,  $\bar{1}11$ .

	Berechnet	Beobachtet
$\left\{ \begin{array}{l} 100.110 \\ 110.\bar{1}10 \\ \bar{1}10.\bar{1}00 \end{array} \right.$	$48^\circ 42'$ 71 15 60 3	$*48^\circ 42'$ 71 15 $*60$ 3
$\left\{ \begin{array}{l} 100.201 \\ 201.203 \\ 100.203 \end{array} \right.$	38 15 29 36 67 51	37 40 — — 67 34
$\left\{ \begin{array}{l} 203.001 \\ 001.\bar{1}00 \end{array} \right.$	23 31 88 38	23 52 $*88$ 38
$\left\{ \begin{array}{l} 110.111 \\ 111.001 \\ 001.\bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right.$	41 14 51 10 87 36	$*41$ 14 $*51$ 10 87 37
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}10.\bar{1}11 \\ \bar{1}11.001 \\ 001.1\bar{1}0 \end{array} \right.$	46 18 44 45 88 57	— — — — — —
$\left\{ \begin{array}{l} 100.111 \\ 111.\bar{1}11 \\ \bar{1}11.\bar{1}00 \end{array} \right.$	60 5 48 13 71 42	60 7 — — — —
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}10.111 \\ 111.201 \\ 201.1\bar{1}0 \end{array} \right.$	76 12 38 5 65 43	76 37 38 2 — —
111.203	38 49	39 20
110.203	77 1	77 17

Es lagen Proben von zwei verschiedenen Krystallisationen vor. Krystalle der einen Probe sind in der nachstehenden

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 548 (1908).



perspektivischen Fig. 1 gezeichnet. Flächenreicher und besser zum Messen sind die der anderen Probe; die nachstehende Projektion (Fig. 2) gibt die Ansicht derselben von unten.

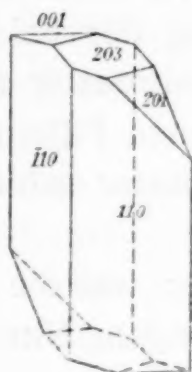


Fig. 1.

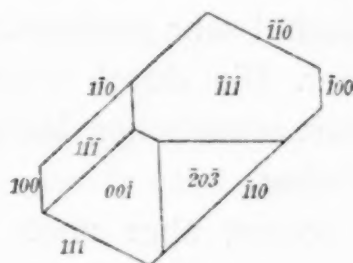


Fig. 2.

Die Flächen 201 und 203 sind parallel ihrer Schnittlinie gestreift, die Fläche 111 ist schalig und konnte nur durch die Zonenverhältnisse bestimmt werden.«

Der Eintritt der Nitrogruppe hat die Symmetrie vermindert, denn der von R. Köchlin gemessene Hemipinsäuredimethylester<sup>1</sup> krystallisiert monoklin.

Die Analyse des Esters ergab:

- I. 0·1985 g gaben 0·3488 g CO<sub>2</sub>.  
II. 0·2297 g gaben 0·4024 g CO<sub>2</sub>, 0·0890 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C I. 47·92, II. 47·76; H II. 4·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N C 48·14, H 4·38<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Durch vorsichtige Verseifung (Kochen mit Wasser unter allmählichem Zusatz von Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion) wurde aus diesem Nitrohemipinester Nitrohemipinsäure (Schmelzpunkt 155 bis 156°) erhalten, welche mit einer Probe anderer Herkunft keine Schmelzpunktniedrigung gab.

### Dinitrohemipinsäuredimethylester.

5 g Hemipinsäuredimethylester wurden in 25  $cm^3$  Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.52 bei 65° eingetragen, 3 Viertelstunden auf dieser Temperatur erhalten, dann noch 5  $cm^3$  Salpetersäure hinzugefügt und nochmals eine Viertelstunde bei 65° gehalten. Das durch Fällung mit Wasser

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 90 (1895).

erhaltene Produkt gab durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0.4 g Dinitroester. Etwas besser ist die Ausbeute bei Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelsäure. So wurden aus 4.5 g Hemipinsäureester 0.7 g Dinitroester und 2 g Mononitroester erhalten. Zur Trennung der beiden Stoffe ist Methylalkohol sehr geeignet; der Mononitroester ist in der Kälte löslicher. Die durch Wasser erhaltenen Fällungen sind bei Gegenwart erheblicher Mengen Dinitroester schleimig und schwer filtrierbar.

Etwas besser, aber noch wechselnder war die Ausbeute an Dinitroester bei der Nitrierung von fertigem Nitrohemipinsäuredimethylester. Wenn 5 g mit 25 cm<sup>3</sup> Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.51 eine Stunde bei 60° gehalten wurden, erhielt man im besten Fall 3.2 g Dinitroester, häufiger aber nur 1 g Dinitroester neben 2 g unverändertem Mononitroester. Da Nebenprodukte nur in geringer Menge gewonnen werden konnten, scheint ein erheblicher Teil der Substanz verbrannt zu werden. Der Nitrohemipinsäureester löst sich in Salpetersäure rasch, doch erheblich langsamer als der Hemipinsäureester.

Der Dinitrohemipinsäuredimethylester krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadeln, welche bisweilen zentimeterlang werden, und schmilzt bei 120 bis 121°.

Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

I. 0.2410 g gaben 0.3706 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2749 g gaben 0.4200 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.1776 g gaben nach Zeisel 0.4873 g AgJ.

IV. 0.1826 g gaben nach Zeisel 0.5008 g AgJ.

V. 0.2543 g gaben 19.5 cm<sup>3</sup> N über KOH (1 : 1) bei 18° und 745 mm.

Gef. C I. 41.94, II. 41.66; H I. 3.77, II. 3.63; OCH<sub>3</sub> III. 36.25, IV. 36.24; N 8.82%; ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> C 41.85, H 3.52, OCH<sub>3</sub> 36.06, N 8.14%.

### Dinitrohemipinsäure.

4 g Dinitrohemipinsäuredimethylester wurden in Wasser eingetragen und am kochenden Wasserbad durch tropfenweisen Zusatz von Kalilauge verseift; ein neuer Zusatz erfolgte erst nach dem Aufhören der alkalischen Reaktion. Als die

alkalische Reaktion 2 Stunden bestehen blieb, was nach 14stündigem allmählichem Kalizusatz der Fall war, wurde mit konzentrierter Salzsäure allmählich stark angesäuert. Es trat Abscheidung eines pulverigen Stoffes ein (1.9 g), welcher schon fast reine Säure ist. Das Filtrat gab an Äther ein schweres, dickes Öl ab, welches in Benzol löslich und daraus durch Petroläther fällbar war.

Die Säure wurde behufs Reinigung in einem Gemisch von Äther und Benzol aufgelöst und durch teilweises Verdampfen des Äthers zum Krystallisieren gebracht. Sie bildet so ein weißes Krystallpulver, schmilzt bei 163° unter starkem Aufschäumen, ist in Aceton, Alkohol, Äther leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Benzol und Petroläther fast gar nicht löslich.

0.2189 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.3024 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 37.68, H 2.83%; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> C 37.96, H 2.55%.

#### Dinitrohemipinsäureanhydrid.

0.5 g Dinitrohemipinsäure wurden eine Stunde auf den Schmelzpunkt im CO<sub>2</sub>-Strom erhitzt. Nach dem Erkalten kochte ich den Kolbeninhalt mit Benzol aus, in welchem das gebildete Produkt leicht löslich ist, während die angewendete Säure darin nicht löslich ist. Die benzolische Lösung wurde mit Petroläther versetzt. Es beginnen sich große Krystalle zu bilden, die sich anfangs etwas klebrig anfühlen. Nach 20tägigem Stehen über Schwefelsäure wurden sie vollständig fest. Schmelzpunkt 113 bis 114°. Die Analyse stimmt für Dinitrohemipinsäureanhydrid.

0.2308 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.3384 g CO<sub>2</sub>, 0.0441 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 39.98, H 2.14%; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> C 40.26, H 2.03%.

Durch Eindampfen des Anhydrids mit Wasser geht es wieder glatt in die Säure über (Schmelzpunkt 159 bis 160° unter Aufschäumen).

### III. Nitrierung der Hemipinsäure.

Bei der Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessiglösung haben Wegscheider und v. Rušnov<sup>1</sup> Nitrohemipinsäure

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 546 (1908).



und daneben in kleiner Menge eine Säure vom Schmelzpunkt  $190^{\circ}$  erhalten. Seither sind im hiesigen Laboratorium mit dieser Säure gelegentlich auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider von den Herren P. v. Rušnov und E. Zerner noch unveröffentlichte kleine Versuche gemacht worden, die im folgenden mitgeteilt werden. Strauch<sup>1</sup> hat durch den Mischschmelzpunkt ihre Verschiedenheit von der aus Hemipin-*a*-methylestersäure erhaltenen Dinitrodimethoxybenzoesäure nachgewiesen. Ich habe die Säure näher untersucht, welche sich als 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure erwies, und habe außerdem die Hemipinsäure einer energischen Nitrierung unterworfen.

### 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure.

Die Säure entsteht bei der Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessig in geringer und schwankender Ausbeute. Wegscheider und v. Rušnov haben aus 10 g Hemipinsäure 1 g erhalten, E. Zerner<sup>2</sup> 0.5 g. Ein von mir nach der Vorschrift von Wegscheider und v. Rušnov angestellter Versuch gab 9.1 g rohe Nitrohemipinsäure und nur 0.2 g von der höher schmelzenden Säure. Ich habe daher versucht, die Ausbeute zu verbessern, jedoch nur mit geringem Erfolg.

Bei 4 stündigem Kochen der Lösung von 5 g Hemipinsäure in 30 g Pyridin und 25 g rauchender Salpetersäure wurden 3 g Hemipinsäure zurückgewonnen. Die Aufarbeitung geschah durch Alkalischemachen, Abdestillieren des Pyridins im Wasserdampf, Ansäuern und Ausäthern, die Identifizierung durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Nitrokörper wurden nicht isoliert.

Wurde gegenüber der Vorschrift von Wegscheider und v. Rušnov die Salpetersäuremenge verdoppelt und, statt die Temperatur  $90$  bis  $100^{\circ}$  einzuhalten, zum Sieden erhitzt (eine Viertelstunde, beziehungsweise  $3\frac{1}{2}$  Stunden), so wurde die Ausbeute an dem gegen  $190^{\circ}$  schmelzenden Stoffe nicht besser (0.34 beziehungsweise 0.25 g aus 10 g Hemipinsäure). Die Ausbeute an Nitrohemipinsäure wurde dadurch wesentlich verschlechtert, wahrscheinlich infolge totaler Verbrennung. Ein Versuch, bei dem 5 g Hemipinsäure mit 8 g roter, rauchender Salpetersäure in 10 g Eisessig  $8\frac{1}{2}$  Stunden gekocht wurden, lieferte überhaupt keine Nitrodimethoxybenzoesäure.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 563 (1908).

<sup>2</sup> Unveröffentlichter Versuch.



Die verhältnismäßig besten Ausbeuten erhält man bei allmählichem Zusatz der Salpetersäure und Zugabe von etwas Schwefelsäure.

In die zum Sieden erhitzte und fortwährend darin erhaltene, mit 2 Tropfen Schwefelsäure versetzte Lösung von 30 g Hemipinsäure in 27 g Eisessig wurden innerhalb 4 Stunden tropfenweise 30 g rote, rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, am Wasserbad verdampft, dann noch zweimal mit Wasser übergossen und abermals verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit wenig Wasser befeuchtet, abgesaugt, das Ungelöste gut getrocknet und wiederholt mit Benzol ausgekocht, welches zur Trennung der Nitrohemipinsäure und Nitrodimethoxybenzoesäure sehr geeignet ist. Aus dieser Lösung krystallisiert die Nitrodimethoxybenzoesäure in filzigen Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Die Nitrohemipinsäure blieb beim Auskochen mit Benzol größtenteils ungelöst. Ausbeute an 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure 3·25 g, bei einem sonst in gleicher Weise, aber ohne Schwefelsäure ausgeführten Versuch 2·25 g.

Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 188 bis 189°; Wegscheider und v. Rušnov geben 189 bis 190° an. Sie ist weiß, in heißem Benzol mäßig, in kaltem wenig, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Aus Wasser krystallisiert sie meist in den schon von Wegscheider und v. Rušnov beschriebenen naphthalinartigen Blättchen; doch habe ich auch einmal Nadeln beobachtet.

Die Analyse stimmt auf eine Nitrodimethoxybenzoesäure.

I. 0·2823 g gaben 0·4873 g CO<sub>2</sub>, 0·1019 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2735 g gaben 0·4773 g CO<sub>2</sub>, 0·1010 g H<sub>2</sub>O.

III. (Unveröffentlichte Bestimmung von P. v. Rušnov). 0·3128 g brauchten 15·4 cm<sup>3</sup> 0·1-n-Kalilauge.

Gef. C I. 47·08, II. 47·58; H I. 4·04, II. 4·13%; Äquivalentgewicht 203; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N C 47·55, H 3·99%, Äquivalentgewicht 227.

Vergleich mit den Nitroveratrumsäuren. Wegscheider und v. Rušnov hatten mit Rücksicht auf den Umstand, daß in der Hemipinsäure das Carboxyl 2 gewöhnlich leicht abgespalten wird, vermutet, daß die vorliegende Säure eine Nitroveratrumsäure sei. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt. Die drei möglichen Nitroveratrumsäuren sind bekannt. Die Schmelzpunkte dieser Säuren (nach der Literatur)

und der aus Hemipinsäure erhaltenen Nitrodimethoxybenzoesäure, sowie die der Methylester sind im folgenden zusammengestellt.

	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt des Methylesters
2-Nitroveratrumsäure <sup>1</sup> ..	202—204°	127—128°
5-Nitroveratrumsäure <sup>2</sup> ..	194°	78°
6-Nitroveratrumsäure <sup>3</sup> ..	187—188°, 188—191°	143—144°
Säure aus Hemipinsäure	188—189°	76—77° <sup>4</sup>

Die Verschiedenheit von der 2-Nitroveratrumsäure ist zweifellos. Dagegen konnte 5-Nitroveratrumsäure vorliegen; 6-Nitroveratrumsäure hat zwar den gleichen Schmelzpunkt, unterscheidet sich aber durch den des Methylesters. Immerhin habe ich die beiden letzteren Säuren und ihre Ester zum Vergleich dargestellt.

5-Nitroveratrumsäure wurde nach Zincke und Francke aus Nitro-eugenolkalium, das Nitro Eugenol aus Eugenol<sup>5</sup> dargestellt, jedoch mit der Abänderung, daß die mit der vorgeschriebenen Menge rauchender Salpetersäure versetzte ätherische Lösung am Rückflußkühler gekocht wurde. Die 5-Nitroveratrumsäure zeigte den von Zincke und Francke angegebenen Schmelzpunkt 193 bis 194° (Cousin 195 bis 196°).

Behufs Darstellung der 6-Nitroveratrumsäure wurde Eugenolmethylläther<sup>6</sup> zu Veratrumsäure oxydiert und diese nach Zincke und Francke nitriert. Den Schmelzpunkt der 6-Nitroveratrumsäure habe ich etwas höher (192·5 bis 193·5° in zugeschmolzener Kapillare) gefunden als in der Literatur angegeben ist, den Schmelzpunkt ihres Methylesters (142 bis 143°) ungefähr entsprechend der Literaturangabe.

Die Nitrodimethoxybenzoesäure aus Hemipinsäure gab beim Mischen mit ungefähr gleichen Mengen 5- oder 6-Nitro-

<sup>1</sup> Matsumoto, Ber. Deutsch. ch. G., 11, 134 (1878); Pschorr und Sumuleanu, Ber. Deutsch. ch. G., 32, 3409 (1899); Zincke und Francke, Lieb. Ann., 293, 175 (1896).

<sup>2</sup> Zincke und Francke, Lieb. Ann., 293, 190 (1896); Cousin, Ann. chim. phys. (7), 13, 539 (1898).

<sup>3</sup> Literatur in Beilstein, Handb. d. org. Ch., III. Aufl. und Ergänzungsband dazu; ferner Pschorr, Ber. Deutsch. ch. G., 37, 1932 (1904); v. Kostanecki und Lampe, Ber. Deutsch. ch. G., 39, 4013 (1906).

<sup>4</sup> Siehe das Folgende.

<sup>5</sup> Weselsky und Benedikt, Monatshefte für Chemie, 3, 388 (1882).

<sup>6</sup> Tiemann und Matsumoto, Ber. Deutsch. ch. G., 9, 937 (1876).

veratrumsäure starke Schmelzpunkterniedrigungen. (Mischschmelzpunkte 158 bis 166° beziehungsweise 152 bis 158°). Somit ist sie sicher keine Nitroveratrumsäure.

Veresterung. Noch unveröffentlichte Vorversuche von E. Zerner hatten gezeigt, daß die Veresterung der Nitrodimethoxybenzoesäure aus Hemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht glatt verläuft, daß man dagegen aus dem Silbersalz mit Jodmethyl einen Methylester vom Schmelzpunkt 78° erhält. Meine Befunde stimmen damit überein.

Wenn die Lösung der Säure in einem großen Überschuß von Methylalkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann entweder 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen oder 3 Stunden gekocht worden war, konnte durch teilweises Abdestillieren des Methylalkohols und Fällen mit Wasser nur unveränderte Säure zurückgewonnen werden, die durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Auch die Mutterlauge gab beim Ausäthern noch eine geringe Menge unveränderter Säure.

Nun wurden 2·15 g Säure in das Silbersalz verwandelt und dieses mit Jodmethyl 6 Tage stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurden durch Auskochen mit Benzol 1·10 g Methylester gewonnen. Die Veresterung war unvollständig; denn aus dem Ungelösten wurde durch Verreiben mit Kalilauge, Abfiltrieren des Silberoxyds, Ansäuern und Ausäthern der alkalischen Lösung 0·4 g freie Säure zurückgewonnen.

Der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester zeigt nach dem Fällen aus Benzol mit Petroläther den konstanten Schmelzpunkt 76 bis 77°.

0·1790 g gaben bei der Methoxyl-Methylimidbestimmung nach Herzig-Meyer 0·5342 g AgJ.

Gef.  $\text{OCH}_3$  39·43%; ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{N}(\text{OCH}_3)_3$  38·60%.

Durch halbstündiges Kochen mit Wasser wird der Ester nicht verändert, dagegen sank bei 1½stündigem Kochen mit wässrigem Alkohol der Schmelzpunkt auf 69 bis 74°.



Trockene Destillation der Säure. Die Säure wurde im Wasserstoffstrom bei 15 bis 20 mm Druck 1 bis 2 Stunden einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt und dann die Temperatur auf 230° gesteigert. Es trat größtenteils Verkohlung ein, die auch durch innige Mischung mit feingepulvertem Bimsstein nicht vermieden werden konnte. In geringer Menge bildete sich ein Sublimat und als Destillat ein helles, später erstarrendes Öl. Schließlich wurde der Inhalt des Kolbens und der Vorlage mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol nahm eine Schmiere auf, die beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak oder Kalilauge nur teilweise in Lösung ging. Der ungelöste Stoff schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol zunächst bei ungefähr 78°, bei wiederholtem Umkrystallisieren aber (offenbar infolge Verseifung) unschärfer (70 bis 110°, wobei die Schmelze trüb blieb). Der Körper vom Schmelzpunkt 78° gab mit 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester (aus dem Silbersalz) keine Schmelzpunkterniedrigung und wurde durch Kochen mit Wasser unter vorsichtigem Zusatz von Kalilauge zu 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure verseift, die ebenfalls durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Aus 2 g Säure wurden bei einem mit Bimsstein ausgeführten Versuch 0.3 g Ester gewonnen.

Die Lösung in Kalilauge gab bei einem mit Bimsstein angestellten Versuch durch Ausfällen mit Kohlendioxyd einen Stoff, der aus Wasser in schönen Nadeln krystallisierte, bei 96 bis 97° schmolz, in Kalilauge mit roter Farbe löslich war und mit stark verdünntem Eisenchlorid eine Gelbfärbung gab. Mit 4-Nitroveratrol gab er, wie zu erwarten, eine Schmelzpunkterniedrigung (Mischschmelzpunkt 66 bis 70°), dagegen nicht mit dem bei der Einwirkung von Anilin entstehenden 5-Nitroguajakol (4-Nitrobrenzkatechin-1-methyläther).

Bisweilen wurde auch etwas unveränderte Säure zurückgewonnen.

Der Nachweis von 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester und 5-Nitroguajakol zeigt, daß auch in diesem Falle die zuerst von Goldschmiedt und Herzig bei der trockenen Destillation von Äthersäuren und ihren Salzen beob-



achtetete Wanderung des Alkyls vom phenolischen Hydroxyl zum Carboxyl eintritt.<sup>1</sup>

Trockene Destillation der Salze. Das Silbersalz gab beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 230° nur Verkohlung.

Ein besseres Ergebnis wurde erhalten, als 0.5 g Säure mit der zehnfachen Menge gelöschten Kalkes im Wasserstoffstrom bei 20 bis 30 mm Druck auf 230° mehrere Stunden erhitzt wurden. In der Vorlage schied sich ein fester Stoff ab. Der Inhalt der Vorlage und des Kölbchens wurde mit Benzol ausgekocht, wodurch 0.1 g etwas unreinen Nitrodimethoxybenzoesäuremethylesters (Schmelzpunkt 70 bis 72°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt) in Lösung gingen. Das Ungelöste wurde in Salzsäure gelöst, ausgeäthert, der schmierige Ätherrückstand in Kalilauge gelöst und in die rote Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Es fielen 0.02 g unreines 5-Nitroguajakol (Schmelzpunkt 94°) aus, welche durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Aus dem Filtrat konnten durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern 0.2 g einer Substanz erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und aus Benzol den Schmelzpunkt 165 bis 167° zeigte. Sie war in Wasser leicht, in Benzol schwer, in Kalilauge mit prächtig roter Farbe löslich. Hiernach kann sie 4-Nitrobrenzkatechin<sup>2</sup> gewesen sein, dessen Schmelzpunkt nach Weselsky und Benedikt bei 168°, nach Dakin bei 174° liegt. Mit stark verdünntem Eisenchlorid gab die Substanz eine lichtrote Färbung.

Anders verlief die Reaktion, wenn nicht die freie Säure, sondern ihr Kaliumsalz mit gelöschtem Kalk verrieben wurde. 1 g Kalisalz wurde mit 8 g gelöschtem Kalk 7 Stunden bei 20 bis 30 mm im Wasserstoffstrom auf 210° erhitzt. Man erhielt ein in

---

<sup>1</sup> Vgl. J. Pollak und Goldstein, Lieben-Festschrift, p. 307 (1906), wo auch frühere Arbeiten angegeben sind; ferner Lobry de Bruyn und Tijmstra, Rec. trav. chim., 23, 390 (1904); H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 28, 62 (1907); Pollak und Feldscharek, Monatshefte für Chemie, 29, 139 (1908).

<sup>2</sup> Benedikt, Ber. Deutsch. ch. G., 11, 362 (1878); Weselsky und Benedikt, Monatshefte für Chemie, 3, 386 (1882); Dakin, Chem. Zentr. 1910, I, 635.

Kalilauge unlösliches krystallinisches Destillat, welches bei ungefähr 93°, nach dem Fällern aus Benzol mit Petroläther bei 96 bis 97° schmolz. Beim Umkrystallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt unverändert. Es lag 4-Nitroveratrol vor, da der Mischschmelzpunkt keine Depression gab. Auch der Destillationsrückstand gab beim Auskochen mit Benzol etwas 4-Nitroveratrol. Die Ausbeute war bei zwei Versuchen sehr ungleich (aus 1 g Säure 0·39 und 0·11 g).

Einwirkung von Anilin; 5-Nitroguajakol und 4-Nitroveratrol. 0·5 g Säure wurden mit 15 g Anilin zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Schwarzfärbung eintrat. Nun wurde mit überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, ausgeäthert (wobei sich an der Trennungsfläche schwarze Massen abschieden), der Äther mit salzsäurehaltigem und reinem Wasser gewaschen und der Ätherrückstand mit verdünnter Kalilauge gelöst. Aus der schön purpurroten Lösung fällte Kohlendioxyd einen Stoff vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Aus der Mutterlauge kann durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern noch eine geringe Menge gewonnen werden. Ausbeute 0·27 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 103 bis 104°. Die Substanz mußte ein Nitroguajakol sein, da die Nitroveratrole durch ihre Unlöslichkeit in Kalilauge, die Nitrobrenzkatechine durch die Schmelzpunkte ausgeschlossen waren.

Die vier möglichen Nitroguajakole sind vielleicht schon sämtlich dargestellt worden. Gut bekannt sind das 4-Nitroguajakol (4-Nitrobrenzkatechin-2-methyläther), welches von Rupe<sup>1</sup> aus Guajakol über das Nitrosoguajakol mit dem Schmelzpunkt 103 bis 104° erhalten wurde und wohl auch nach dem D. R. P. 76771<sup>2</sup> entsteht, ferner insbesondere das 5-Nitroguajakol (4-Nitrobrenzkatechin-1-methyläther), welches Meldola,<sup>3</sup> Cousin,<sup>4</sup> Reverdin und Crépieux,<sup>5</sup> Paul<sup>6</sup> und Mameli<sup>7</sup> in der Regel aus Acetylguajakol über das

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 30, 2446 (1897).

<sup>2</sup> Beilstein, 3. Aufl., Erg. Bd. II, 558.

<sup>3</sup> Jahresber. f. Ch. 1896, 1179.

<sup>4</sup> Chem. Zentr., 1899, I, 877.

<sup>5</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 36, 2257 (1903); siehe auch ebendort, 39, 4232 (1906).

<sup>6</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 39, 2777 (1906).

<sup>7</sup> Chem. Zentr., 1908, I, 25.

Acetylnitroguajakol dargestellt haben und dessen Konstitution Paul bestimmte. Den Schmelzpunkt geben die meisten Autoren zu  $104^{\circ}$ , Reverdin und Crépieux jedoch zu  $105^{\circ}$ , den des Acetylproduktes zu  $101^{\circ}$  an. Barbier<sup>1</sup> hat durch Nitrieren des Acetylguajakols indessen ein Nitroacetylguajakol vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$  und daraus ein Nitroguajakol vom Schmelzpunkt  $103^{\circ}$  erhalten, dem er die Formel eines 3-Nitrobrenzkatechin-1-methyläthers zuschrieb. Die anderen Autoren haben diesen Körper nicht erhalten. Endlich hat Komppa<sup>2</sup> ein zweifelhaftes Nitroguajakol vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  beim Nitrieren des Guajakols erhalten.

Zum Vergleich habe ich das 4- und 5-Nitroguajakol dargestellt, ersteres nach Rupe, letzteres durch Nitrieren des Acetylguajakols nach der Vorschrift von Paul.

Beim 4-Nitroguajakol konnte ich trotz häufigen Umkrystallisierens nicht den von Rupe angegebenen Schmelzpunkt  $103$  bis  $104^{\circ}$  erreichen; derselbe blieb bei  $99$  bis  $100^{\circ}$  konstant.

Das 5-Nitroguajakol zeigte den Schmelzpunkt  $103$  bis  $104^{\circ}$ . Das hierfür notwendige Acetylguajakol wurde nach Freyss<sup>3</sup> dargestellt. Der Siedepunkt des Acetylguajakols bei  $13\text{ mm}$  Druck lag bei  $123$  bis  $124^{\circ}$ .

Das Nitroguajakol aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure gibt mit 4-Nitroguajakol den Mischschmelzpunkt  $60$  bis  $80^{\circ}$ , mit 5-Nitroguajakol dagegen  $103$  bis  $104^{\circ}$ . Es ist daher mit letzterem identisch.

Zur Vervollständigung des Nachweises dafür, daß das Nitroguajakol aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure ein Abkömmling des 4-Nitrobrenzkatechins ist, wurde es methyliert. Seine ätherische Lösung wurde mit alkoholischem Kali ausgefällt. Die rote Fällung wurde in wenig Wasser gelöst, dann Methylalkohol und Jodmethyl hinzugefügt und bis zum Verschwinden der roten Farbe, welche in Gelb umschlägt, gekocht, dann bis zur Trockenheit eingedunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch den Schmelzpunkt ( $96$  bis  $97^{\circ}$ ) und den Mischschmelzpunkt mit einer aus Veratrol hergestellten Probe als

<sup>1</sup> Bull. soc. chim., 21, 562 (1899); zitiert nach Reverdin und Crépieux.

<sup>2</sup> Chem. Zentr., 1898, II, 1169.

<sup>3</sup> Chem. Zentr., 1899, I, 835.



4-Nitroveratrol. Tiemann und Matsmoto<sup>1</sup> geben 95 bis 96° an, Pschorr und Silberbach<sup>2</sup> 99°. Zu den Angaben über 4-Nitroveratrol sei ergänzend bemerkt, daß es bei 15 bis 20 mm Druck bei 230° oder noch darunter ohne Verkohlung destillierbar ist. Dreistündiges Kochen mit schwacher alkoholischer Kalilauge verändert den Schmelzpunkt nicht merklich. Ebenso wird das 4-Nitroveratrol durch 6 Stunden langes Kochen mit Anilin nicht merklich angegriffen, was wegen der leichten Methylabspaltung aus der 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure durch Anilin bemerkenswert ist.

#### Acetyl-4-nitroguajakol (Acetyl-4-nitrobrenzkatechin-2-methyläther).

Da dieser Stoff noch unbekannt zu sein scheint, habe ich das für Vergleichszwecke nach Rupe dargestellte 4-Nitroguajakol acetyliert.

0.3 g 4-Nitroguajakol wurden in 1.2 g Essigsäureanhydrid gelöst und hierauf mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es trat Erwärmung, dann nach einer halben Stunde Abscheidung von Krystallen ein, die sich durch Wasserzusatz noch vermehrten und bei 106 bis 107° schmolzen. Ausbeute 0.35 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 108 bis 109°, welche in heißem Wasser leicht, wenig in kaltem löslich sind.

0.1783 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.3351 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 51.25, H 4.34%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N C 51.16, H 4.30%.

Mit dem Acetyl-5-Nitroguajakol gibt es eine starke Schmelzpunkterniedrigung (Mischschmelzpunkt 69 bis 85°).

#### Dinitrodimethoxybenzoesäuren.

Bei energischer Nitrierung der Hemipinsäure entsteht dieselbe Dinitrodimethoxybenzoesäure, deren Ester von Wegscheider und Strauch<sup>3</sup> aus Hemipin-*a*-methylestersäure,

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 9, 939 (1876).

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 37, 2151 (1904).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 561 (1908).



von Wegscheider und Müller<sup>1</sup> aus den *n*-Estern der Opiansäure durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten wurden.

Daneben wurde in kleiner Menge eine zweite Dinitro-dimethoxybenzoesäure erhalten.

Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessig. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Hemipinsäure in Eisessig kann durch Zusatz beträchtlicher Mengen konzentrierter Schwefelsäure genügend energisch gemacht werden, um den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe zu erzwingen.

Zur Lösung von 10 g Hemipinsäure in 20 g Eisessig wurden 3 bis 8 g Schwefelsäure gegeben, dann unter fortwährendem Kochen innerhalb 4 Stunden 20 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 in kleinen Anteilen eingetragen. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und, als sehr wenig ausfiel, die Lösung am Wasserbad stark eingengt. Die nunmehr eintretende Krystallisation wurde mit Benzol gekocht. Als schwer löslich wurden zunächst 0.4 g vom Schmelzpunkt 185 bis 192° erhalten, die mit 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure eine starke Schmelzpunkterniedrigung gaben, dagegen sich durch den Mischschmelzpunkt als 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure erwiesen, dann 3.3 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 135 bis 141°, die sich auffallenderweise als Nitrohemipinsäureanhydrid erwies. Da das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen worden war, muß die Nitrohemipinsäure beim Eindampfen anhydriert worden sein. Der Schmelzpunkt des Nitrohemipinsäureanhydrids ging zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol nicht hinauf, stieg aber dann beim Auskochen mit Äther auf 154 bis 155°, entsprechend der Angabe von Wegscheider und Strauch.<sup>2</sup> Aus Benzol, worin das Anhydrid leicht löslich ist, erhält man es in wohl ausgebildeten, dicken, viereckigen Tafeln, zum Teil mit einer abgeschrägten Ecke, während Grüne<sup>3</sup> Prismen erhielt.

0.2169 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.3753 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 47.18, H 2.80%; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N C 47.42, H 2.79%.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 717, 727, 738 (1908).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 568 (1908).

<sup>3</sup> Ber. Deutsch. ch. G., 19, 2304 (1886).

Mit Nitrohemipinsäure gab die Substanz den Mischschmelzpunkt  $140^{\circ}$ ; nach dem Eindampfen mit Wasser war sie in Nitrohemipinsäure übergegangen (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt  $152$  bis  $153^{\circ}$ ; schwer löslich in Benzol).

Nitrierung der Hemipinsäure in Schwefelsäure. Als  $3\text{ g}$  Hemipinsäure bei  $-3^{\circ}$  in ein Gemisch von  $5\text{ g}$  Schwefelsäure und  $6\text{ g}$  farbloser Salpetersäure eingetragen wurden, trat weder Lösung noch eine Entwicklung von Stickoxyden ein. Dann wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten und darauf in Wasser gegossen. Der Niederschlag ( $2.7\text{ g}$ ) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei  $151$  bis  $152^{\circ}$  und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Nitrohemipinsäure. Diese Art der Nitrierung könnte als Darstellungsmethode für Nitrohemipinsäure in Betracht kommen. Sie dürfte aber weniger sicher zum Ziele führen als die Nitrierung in Eisessig; denn bei Anwendung roter, rauchender Salpetersäure trat eine weitergehende Reaktion ein.

In das Gemisch von  $5\text{ g}$  roter, rauchender Salpetersäure und  $20\text{ g}$  Schwefelsäure wurden bei  $0^{\circ}$  innerhalb 20 Minuten  $3\text{ g}$  Hemipinsäure eingetragen, wobei Lösung unter starkem Schäumen eintrat. Nach einstündigem Stehen bei  $0^{\circ}$  schied sich ein Krystallbrei aus. Nachdem noch bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen gelassen worden war, goß ich in Wasser. Die bei  $100$  bis  $145^{\circ}$  schmelzende krystallinische Ausscheidung wurde abfiltriert. Die Mutterlauge gab durch Ausäthern eine Substanz vom Schmelzpunkt  $120$  bis  $125^{\circ}$ . Die Substanz vom Schmelzpunkt  $100$  bis  $145^{\circ}$  ließ bei der Behandlung mit Ammoniak einen Stoff vom Schmelzpunkt  $72$  bis  $95^{\circ}$  ( $0.21\text{ g}$ ) ungelöst, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt  $115$  bis  $122^{\circ}$  bildete. In Ammoniak löslich waren  $2.2\text{ g}$  5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure (Schmelzpunkt  $191$  bis  $194^{\circ}$ ), die durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Nitrierung der Hemipinsäure ohne Lösungsmittel.  $10\text{ g}$  Hemipinsäure wurden innerhalb 10 Minuten in  $50\text{ cm}^3$  rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht  $1.52$ ) bei  $60^{\circ}$  eingetragen, noch eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, dann nach dem Abkühlen in  $100\text{ cm}^3$  Wasser eingetragen. Es

schieden sich ungefähr 6 g sofort, etwa 1.3 g nach längerem Stehen ab. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern noch 1 bis 3 g Substanz. Die durch Ausäthern gewonnenen Substanzen schmolzen zwischen 100 und 135°, sie enthielten wahrscheinlich Dinitroveratrole; denn beim Behandeln mit Ammoniak blieb ein Stoff vom Schmelzpunkt 130° ungelöst.

Die durch Wasser sofort ausfallende Substanz war in der Hauptsache 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure und konnte durch Umkrystallisieren aus Wasser und aus Benzol auf den Schmelzpunkt 196 bis 197° (unter Zersetzung) gebracht werden, ungefähr entsprechend der Angabe von Wegscheider und Strauch (195 bis 196°). Auch der Mischschmelzpunkt bewies die Identität mit dieser Säure. Aus Benzol krystallisiert sie in schwach gelblich gefärbten Nadelchen. Die Schmelze ist anfangs weingelb, wird aber bald tiefrot. Aus der Lösung des Ammonsalzes kann ein schwer lösliches Kupfersalz ausgefällt werden.

- I. 0.2560 g aus Wasser umkrystallisierter, über Schwefelsäure getrockneter Säure gaben 0.3701 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.2229 g (in gleicher Weise behandelt) gaben 0.3239 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C I. 39.43, II. 39.63; H I. 2.84, II. 2.95%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> C 39.69, H 2.96%.

Das aus der wässerigen Lösung allmählich auskrystallisierende Produkt enthält neben geringen Mengen in Ammoniak unlöslicher Stoffe hauptsächlich eine isomere Dinitrodimethoxybenzoesäure (ungefähr 1 g aus 10 g Hemipinsäure), welche durch Umkrystallisieren aus Benzol und Wasser gereinigt wurde, aber vielleicht noch nicht ganz rein war. Sie schmilzt bei 168 bis 170° zunächst klar, erst später tritt Bläschenbildung auf. Von 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure und 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure ist sie verschieden, da die Mischschmelzpunkte bei ungefähr 135 bis 150° liegen. Sie unterscheidet sich von der 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure durch größere Löslichkeit in Benzol und dadurch, daß sie kein schwer lösliches Kupfersalz gibt.

- 0.2241 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.3261 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 39.68, H 2.73%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> C 39.69, H 2.96%.
- 0.1905 g verbrauchten 7.13 cm<sup>3</sup> 0.09275-n Kalilauge. Äquivalentgewicht gef. 288, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 272.



Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Säure unreine 2,6-Dinitroveratrumsäure ist; vielleicht aber liegt eine neue Dinitrodimethoxybenzoesäure vor.

Veresterung der 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure. Das Silbersalz (aus 0.6 g Säure) lieferte bei viertägigem Stehen mit Jodmethyl den von Wegscheider, Strauch und Müller aus Hemipin-*a*-methylestersäure sowie aus Opiansäure-*n*-methylester erhaltenen Methylester (0.55 g). Aus Jodmethyl erhält man große Krystalle vom Schmelzpunkt 88 bis 89°, die mit dem Präparat aus Opiansäureester keine Schmelzpunkterniedrigung gaben.

0.2477 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben bei der Methoxylbestimmung 0.6167 g AgJ. Die nachfolgende Methylimidbestimmung gab nur eine Spur AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 32.91%; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>HO<sub>5</sub>N<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 32.53%.

Methylalkohol und Chlorwasserstoff greifen die Säure sehr schwer an; aber immerhin wurde etwas Ester erhalten.

Die Lösung von 0.5 g Säure in 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol wurde zuerst unter Kochen mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann das Einleiten bei der Abkühlung fortgesetzt, bis auch bei Zimmertemperatur Sättigung eintrat. Nach 20stündigem Stehen wurde ein Teil des Methylalkohols abdestilliert. Durch Wasser wurden dann 0.45 g ausgefällt. Beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak blieben 0.07 g ungelöst, die nach dem Füllen aus Benzol mit Petroläther und aus Alkohol mit Wasser bei 83 bis 84° schmolzen und mit dem 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester keine Schmelzpunkterniedrigung gaben. Die ammoniakalische Lösung enthielt unveränderte 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure, welche durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Nitrierung der 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure. 0.5 g wurden in 5 g rauchender Salpetersäure eingetragen und 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen der abgekühlten Lösung in Wasser fielen 0.41 g aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 192 bis 197° unter Aufschäumen schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt mit 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure identifiziert wurden. Die erhaltene Dinitrosäure wurde überdies durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt. Dieser schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 87 bis 88° und gab mit dem 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester keine Schmelzpunkterniedrigung.



Nitrierung der Nitrohemipinsäure. 3 g Säure wurden bei 60° in 20 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) eingetragen, dann eine Stunde auf 60° erhitzt. Beim Eintragen in Wasser fielen 1·4 g vom Schmelzpunkt 184 bis 193° (unter Aufschäumen) aus. Durch Einengen der wässrigen Lösung wurden noch 0·7 g eines schmierigen, bei 56 bis 135° schmelzenden Produktes erhalten. Beim Behandeln der Substanz vom Schmelzpunkt 184 bis 193° mit verdünntem Ammoniak blieb ein kleiner Teil (Schmelzpunkt größtenteils bei 125 bis 135°) ungelöst. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 190 bis 194°, nach dem Umkrystallisieren 192 bis 196°). Die Veresterung dieser Säure über das Ag-Salz mit Jodmethyl gab den Methylester vom Schmelzpunkt 86 bis 87°, der mit 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester keine Schmelzpunkterniedrigung gab.

---

Herrn Hofrat V. v. Lang gestatten wir uns, für die Ausführung der in dieser Arbeit mitgeteilten Krystallmessungen bestens zu danken.

---



# Entstehung von *o*-Nitrotoluol aus dem 1,2,4-Dinitrotoluol

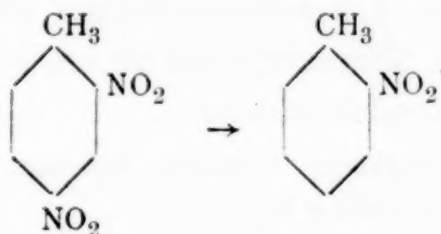
von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Im verflossenen Jahre habe ich mitgeteilt,<sup>1</sup> daß bei der Einwirkung von alkalischen wässrigen Hydroxylaminlösungen auf das *m*-Dinitrobenzol Nitrobenzol entsteht. Es ist seither nun auch das dem *m*-Dinitrobenzol homologe 1,2,4-Dinitrotoluol der gleichen Reaktion unterworfen worden. Es ließ sich erwarten, daß, falls die Reaktion hier in der gleichen Weise sich abspielt, entweder *o*-Nitrotoluol oder *p*-Nitrotoluol oder ein Gemenge von *o*- und *p*-Verbindung entstehen könnte. Es hat sich ergeben, daß *o*-Nitrotoluol entsteht, somit ein Ersatz der zum Methyl paraständigen Nitrogruppe gegen Wasserstoff erfolgt:



Zur Gewinnung des *o*-Nitrotoluols aus dem 1,2,4-Dinitrotoluol verfährt man in gleicher Weise wie zur Gewinnung von Nitrobenzol aus dem *m*-Dinitrobenzol. Auch bei der Destillation des rohen Nitrotoluols beobachtet man die gleichen Zersetzungserscheinungen wie bei der Destillation des rohen, aus dem *m*-Dinitrobenzol gewinnbaren Nitrobenzols.

Das schließlich durch dreimalige Wasserdampfdestillation gereinigte Produkt destilliert unter gewöhnlichem Drucke konstant von 219 bis 221°. Schon aus dieser Siedetemperatur

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1909, p. 397 u. f.

geht einwandfrei hervor, daß reines *o*-Nitrotoluol vorliegt. Zur weiteren Identifizierung wurde es mit Zinn und Salzsäure zum entsprechenden Toluidin reduziert und dasselbe durch Einwirkung von Phenylsenföl in den zugehörigen Tolyphenylthioharnstoff übergeführt. Derselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol die Krystallform des *o*-Tolyphenylthioharnstoffes und den Schmelzpunkt 135 bis 137°. Die Analyse ergab: 0.1931 g Substanz lieferten 0.4912 g CO<sub>2</sub> und 0.0961 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S
C .....	69.37	69.34
H .....	5.53	5.83

Ein aus reinem *o*-Toluidin und Phenylsenföl dargestelltes Vergleichspräparat schmolz bei 136°, während Staats<sup>1</sup> den Schmelzpunkt des *o*-Tolyphenylthioharnstoffes zu 139° angibt. Ein Gemenge des von mir erhaltenen Tolythioharnstoffes und des reinen Vergleichspräparates schmolz auch bei 135 bis 137°. Ein Gemenge des von mir erhaltenen Tolythioharnstoffes und des aus reinem *p*-Toluidin und Phenylsenföl bereiteten *p*-Tolyphenylthioharnstoffes war bereits bei 121° völlig verflüssigt. Somit ist sichergestellt, daß die analysierte Substanz reiner *o*-Tolyphenylthioharnstoff ist.

Das verwendete 1,2,4-Dinitrotoluol war völlig rein. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 69 bis 70° und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0.1523 g vakuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.2560 g CO<sub>2</sub> und 0.0483 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.1934 g lieferten 26.5 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 17.5° C. und 754.5 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	I.	II.	
C .....	45.84	—	46.12
H .....	3.51	—	3.33
N .....	—	15.97	15.42

Auch durch Wasserdampfdestillation konnte in dem verwendeten Dinitrotoluol kein Nitrotoluol aufgefunden werden.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 13, 137.



# Eine neue Gruppe substituierter Dioxindole

von

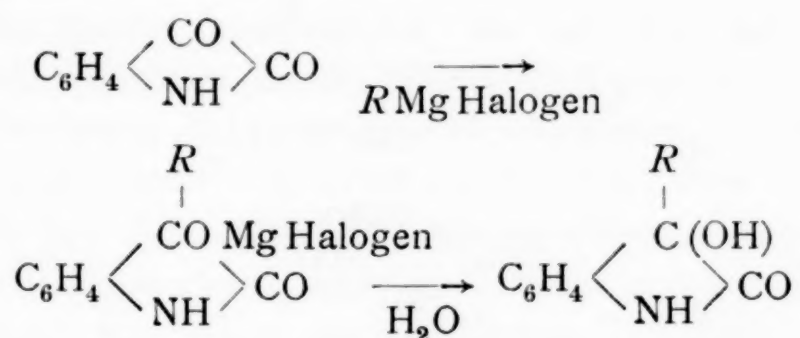
**Moritz Kohn.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Seit der klassischen Arbeit von Baeyer und Knop<sup>1</sup> ist das Dioxindol erst vor einigen Jahren von Heller<sup>2</sup> neuerlich dargestellt und genauer untersucht worden. Von Alkylderivaten des Dioxindols sind lediglich die am Stickstoff alkylierten Produkte bekannt, welche Colman<sup>3</sup> sowie Michaelis<sup>4</sup> beschrieben haben.

Eine neue Gruppe von substituierten Dioxindolen läßt sich, wie im folgenden mitgeteilt wird, erhalten, wenn man das Isatin der Grignard'schen Reaktion unterwirft.



Trotzdem stets auf ein Mol Isatin 2½ Mole der magnesiumorganischen Verbindung kamen, war bloß eine Carbonylgruppe des Isatins in Reaktion getreten. Das Verhalten des Isatins bei der Grignard'schen Reaktion erinnert mithin an das Verhalten des Phtalimids und der alkylierten Phtalimide bei der Grignard-

<sup>1</sup> Annalen, 140, 9 u. f.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 37, 946.

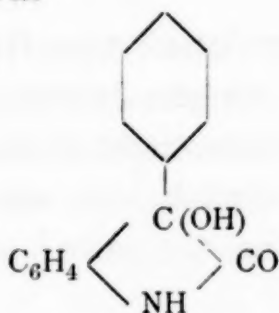
<sup>3</sup> Annalen, 248, 121.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 30, 2814.

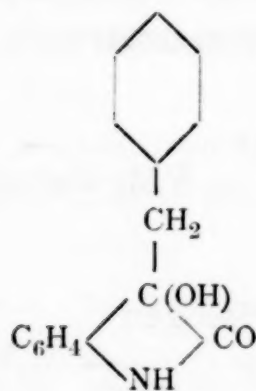
schen Reaktion, welche nach den Beobachtungen von Sachs und Ludwig<sup>1</sup> sowie von Beis<sup>2</sup> sich auch nur mit einem Molekül Magnesiumhalogenalkyl in Reaktion bringen ließen, indem Abkömmlinge des Isoindolinons resultierten.

Die außerordentlich geringe Löslichkeit des Isatins in Äther hat zur Folge, daß stets ein Teil des verarbeiteten Isatins unangegriffen bleibt, indem er von der entstehenden zähen Magnesiumverbindung umhüllt und so der weiteren Umsetzung entzogen wird. Das den Rohprodukten beigemengte Isatin erschwert auch ihre weitere Reinigung in erheblichem Maße.

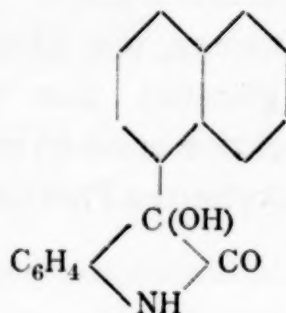
Bisher wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid das Phenylderivat



durch Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid das Benzylderivat



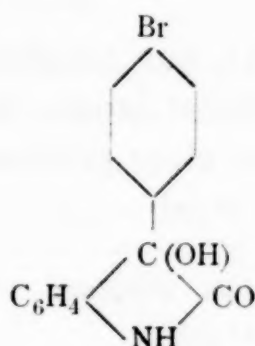
durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid das  $\alpha$ -Naphthylderivat



<sup>1</sup> Berl. Ber., 37, 385.

<sup>2</sup> Comptes rendus, 1904, I, 987.

und schließlich durch Einwirkung von *p*-Bromphenylmagnesiumbromid das *p*-Bromphenylderivat



erhalten. In allen vier Fällen wurde nach dem gleichen Verfahren gearbeitet: Die aus  $2\frac{1}{2}$  Molen der Halogenverbindung in der üblichen Weise bereitete Grignardlösung wird von dem unverbrauchten Magnesium abgegossen und hierauf 1 Mol fein gepulverten Isatins in kleinen Anteilen eingetragen. Sodann wird der Kolbeninhalt, aus dem die Magnesiumverbindung sich in Form eines zähen Kleisters abgeschieden hat, noch eine halbe Stunde in lebhaftem Sieden erhalten. Hierauf wird erkalten gelassen und mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung zersetzt. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade verjagt ist, wird die Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um sie von den flüchtigen Reaktionsprodukten (Benzol, Diphenyl, Toluol etc.) zu befreien. Das gelbbraune Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich in fein gepulvertem Zustande mit 20- bis 30prozentiger überschüssiger Kalilauge während einer Stunde im siedenden Wasserbade digeriert. Hierbei gehen die Dioxindole in Lösung. Man saugt die alkalischen Flüssigkeiten auf gehärtetem Filter ab und fällt aus dem Filtrate durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Dioxindole aus. Die Fällung, welche bereits bedeutend lichter gefärbt ist als das Rohprodukt, wird neuerlich abgesaugt, mit Wassernachgewaschen und schließlich mehrmals aus Alkohol oder aus 50prozentiger Essigsäure, eventuell unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Man erhält so die Dioxindole in Form rein weißer, nadeliger Krystalle.

Ob in der Lösung der Dioxindole in Alkalilaugen Alkalisalze enthalten sind, in welchen an Stelle des Imidowasserstoffes Kalium eingetreten ist, oder ob der Laktamring bei der

Einwirkung der Alkalis unter Bildung der entsprechenden Aminomandelsäuren aufgesprengt wird, ist vorläufig noch nicht untersucht worden.

Das Phenylderivat, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet lange, weiße, glänzende Nadeln, die bei 213° (unkorr.) zu einer gelbbraunen klaren Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse ergab:

- I. 0·1836 g vakuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5043 g CO<sub>2</sub> und 0·0841 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2462 g lieferten 13·4 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 19° C. und 746 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N
	I.	II.	
C .....	74·91	—	74·61
H .....	5·09	—	4·93
N ..	—	6·24	6·23

Die Substanz ist auch in stark verdünnter Essigsäure leicht löslich, ziemlich schwer löslich in Äther; in Spuren löst sie sich auch in kochendem Wasser.

Das Benzylderivat wurde für die Analysen mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weiße, nadelförmige Kryställchen, die bei 171 bis 173° schmelzen.

- I. 0·1757 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·4834 g CO<sub>2</sub> und 0·0830 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2312 g lieferten 0·6380 g CO<sub>2</sub> und 0·1130 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
	I.	II.	
C .....	75·03	75·26	75·26
H .....	5·24	5·43	5·53

Der Körper ist auch in heißem Wasser löslich. In gut ausgebildeten prismatischen Nadeln bleibt er beim Abdunsten seiner ätherischen Lösungen zurück.

Zur Gewinnung des  $\alpha$ -Naphtylderivates muß das Rohprodukt des öfteren mit heißer Kalilauge ausgezogen



werden. Die Substanz wurde zunächst aus Alkohol, sodann aus 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert und für die Analysen bei 110° getrocknet.

- I. 0·1778 g lieferten bei der Verbrennung 0·5119 g CO<sub>2</sub> und 0·0720 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2019 g lieferten 0·5792 g CO<sub>2</sub> und 0·0836 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
C .....	78·53	78·27	78·49
H .....	4·50	4·60	4·77

Die Substanz beginnt sich oberhalb 200° zu verfärben und schmilzt bei 233°.

Das *p*-Bromphenylderivat wurde zunächst mehrmals aus 50prozentiger Essigsäure und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine wollige Nadelchen, die bei 193 bis 195° (unkorr.) unter Verfärbung schmelzen.

0·1903 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·1192 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrO <sub>2</sub> N
Br .....	26·66	26·30

Im reinen und trockenen Zustande sind sämtliche hier beschriebene Dioxindole völlig luftbeständig.



## Über den kapillaren Aufstieg von Säuren

von

**Zd. H. Skraup, E. Krause und A. v. Biehler.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1910.)

In zwei früheren Mitteilungen <sup>1</sup> über den kapillaren Aufstieg von Lösungen ist über die im Titel genannte Erscheinung berichtet worden, daß äquivalente Lösungen verschiedener Säuren im allgemeinen bei gleich hohem Aufstieg den Unterschied zeigen, daß die Rotfärbung in Azolitmin- oder Lackmuspapier bei starken Säuren weniger hoch geht als bei schwächeren, die ersteren also vom Papier stärker adsorbiert werden als die letzteren. Es wurden aber auch Ausnahmen beobachtet. So unterscheidet sich die Schwefelsäure in ihrer Steighöhe beispielsweise von Salz- und Salpetersäure nur wenig, trotzdem bei den Konzentrationen, die untersucht werden konnten, eine sehr verschiedene elektrolitische Dissoziation besteht. Andererseits zeigt die Phosphorsäure, die doch eine recht schwache Säure ist, viel kleinere Steighöhen als die starken Säuren.

In der Absicht durch einen Vergleich mit anderen Säuren für diese Unregelmäßigkeiten Anhaltspunkte aufzufinden, haben wir noch andere Säuren untersucht. Es sei von vornherein bemerkt, daß geringfügige Unterschiede mit den früheren Angaben daraus erwachsen sind, daß bei dem größten Teil der in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche eine andere Papier-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1909).

sendung zur Verwendung kam als bei den früheren und daß bei dieser die Adsorption von Salzsäure und anderen Stoffen eine etwas geringere ist als in dem früheren Papier, welches aufgebraucht ist. Nachdem bei Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure die jetzt etwas größer gefundenen Steighöhen im selben Verhältnis stehen als die früheren Zahlen, sind Vergleiche durch Umrechnung gestattet.

Das wesentliche Ergebnis der heute mitzuteilenden Messungen ist: Bei allen organischen Säuren hat sich die früher schon gefundene Regelmäßigkeit bestätigt. Je stärker die Säure ist, desto mehr, je schwächer sie ist, desto weniger wird sie absorbiert. Die große Steighöhe der Essigsäure fällt beispielsweise nach Überführung in die Trichloressigsäure und ganz dasselbe gilt für die Paare: Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure, Benzoessäure und Nitrobenzoessäure. Bei den organischen Säuren konnte auch noch eine andere Frage entschieden werden, die auf der Salzburger Naturforscherversammlung aufgeworfen worden ist. Die kleinen Steighöhen der Phosphorsäure konnten möglicherweise daher rühren, daß sie viel höher basisch ist als Salz- oder Salpetersäure. Und wenn diesem Einwand auch manches entgegenzusetzen wäre, verdiente er doch eine Erledigung.

In dieser Absicht sind die ein-, zwei- und dreibasischen Benzolsulfonsäuren, verschiedene Carbonsäuren des Benzols bis zur Mellithsäure und einige ihrer Konstitution nach nahestehende Carbonsäuren der aliphatischen Reihe wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar- und Tricarballoylsäure untersucht worden. Es zeigte sich, daß mit der Zunahme der Basizität bei den Benzolsulfonsäuren eine Abnahme der Steighöhe überhaupt nicht eintritt, daß bei den Carbonsäuren des Benzols diese allerdings stattfindet, daß sie aber bei dem Wert stehen bleibt, der für starke Säuren gilt, dieses Herabgehen der Steighöhe also mit der allgemeinen Regelmäßigkeit, daß starke Säuren energischer absorbiert werden als schwache in bester Übereinstimmung steht. Und bei der Tricarballoylsäure wurde sogar gefunden, daß ihre Steighöhe noch größer ist als die der Malon-, Bernstein- und Glutarsäure. Während also bei organischen Säuren eine bestimmte Regelmäßigkeit nicht zu verkennen ist,



haben sich die bisher beobachteten Unregelmäßigkeiten bei anorganischen Säuren nur noch vermehrt.

Die Arsensäure zeigt genau so wie die Phosphorsäure abnorm niedrige Steighöhen, was bei der großen Ähnlichkeit der Säuren nicht Wunder nehmen kann. Die Untersuchung der arsenigen Säure scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Letztere waren bei anderen Säuren des Phosphors zu überwinden, es ergaben sich aber wieder schwer erklärliche Sprünge in den Werten. Die vierbasische Pyrophosphorsäure hat zum Unterschied von der Phosphorsäure abnorm hohe Steigwerte. Diese sind bei der Metaphosphorsäure und phosphorigen Säure wieder viel niedriger, bei letzterer nähern sie sich sogar der Höhe für relativ starke Säuren. Ganz besonders auffallend zeigte sich die Fluorwasserstoffsäure. Sie gab fast dieselben Steigwerte wie die Salzsäure, obwohl sie doch viel weniger dissoziiert ist. Wir nahmen einen Versuchsfehler an und haben deshalb die konzentrierte Flußsäure neuerdings destilliert und sodann verdünnt, doch mit demselben Resultat.

Schließlich haben wir sehr flüchtige Säuren, wie schwefelige, Schwefelwasser- und Cyanwasserstoff, untersucht. Bei diesen liefert das Aufsteigen im Streifen wegen des Abdunstens der Säure wenig zuverlässige Zahlen. Bessere die Absorption im Kreise nach Holmgren, doch auch diese erst nach einer Abänderung, die im experimentellen Teil näher angegeben ist. Die Blausäure hat als schwache Säure höhere Steigwerte als die Salzsäure; bei der schwefeligen Säure und dem Schwefelwasserstoff sind bei größeren Verdünnungen die Unterschiede mit der Salzsäure kaum bemerkbar. Das Aufsteigen im Kreise hat größere Fehler wie das im Streifen, ganz besonders auch individuelle; die angeführte Anomalie dürfte aber auf solche Fehler ausschließlich nicht zurückzuführen sein.

### Experimenteller Teil.

Die in dieser Arbeit angeführten Zahlen sind, wo es nicht anders angegeben ist, durch Versuche ermittelt worden, bei welchen der Papierstreifen nicht in freier Luft, sondern ent-

weder in einem allseitig geschlossenen Gefäß hing, welches unten erweitert, aber oben zu einem Rohr verjüngt war. Oder sie hingen in einem auch unten offenen Rohr derart, daß der Nullpunkt einige Millimeter unten herausragte und das Papierende tauchte dann in eine mit der untersuchten Flüssigkeit gefüllte Krystallisierschale bis 0 ein. Beide Anordnungen, welche die Verdunstung behindern, gaben dieselben Werte. Da bei sehr schwachen Säuren und auch ebenso bei vielen Salzen das obere Ende der Rotfärbung bei neutralem Azolitminpapier infolge der geringen Farbenunterschiede schwer festzustellen ist, haben wir häufig noch einen kleinen Kunstgriff angewendet. Es wurde nämlich der Papierstreifen rasch in den Luftraum eines wässeriges Ammoniak enthaltenden Gefäßes getaucht. Das intensiv blau gewordene Papier blieb dann etwa 10 Minuten an freier Luft liegen, wobei es schon nach kurzer Zeit die ursprüngliche rotviolette Farbe angenommen hatte. Beim Aufsteigen von Säuren oder sauer reagierenden Salzen wurde nun aber die »feuchte«, nur Wasser enthaltende Zone deutlich blau und war die Grenze zwischen »feucht« und »rot« viel leichter zu erkennen. Wir haben uns in vielen Fällen überzeugt, daß hierdurch die Steighöhen so gut wie nicht beeinflußt werden. Bei Wasser, bei welchem mit neutralem Papier die Grenze halbwegs gut festzustellen ist, gab das mit  $\text{NH}_3$  vorbehandelte Papier in der Regel nur um etwa 1 mm höhere Werte.

Wenn in der Folge bei Beschreibung der Steigversuche » $\text{NH}_3$ « vermerkt wird, so ist mit  $\text{NH}_3$  gebläutes Azolitminpapier gemeint. Steht »Rohr«, so ist eine der Anordnungen gemeint, welche das Abdunsten von Flüssigkeit aus dem Streifen hindern sollen. Steht »Luft«, so erfolgte der Aufstieg ohne diese Schutzvorrichtung in freier Atmosphäre.

Das in dieser Arbeit verwendete Löschpapier, welches wieder von J. H. Munktells, Pappersfabriks Aktienboerg, Gryckobo in Schweden bezogen worden ist, läßt Säuren höher aufsteigen wie das, welches bei den früheren Versuchen verwendet worden ist.

Wir geben nachstehend die für Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure ermittelten Endwerte.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Salzsäure . . . . .	—	73	59	39·5	23·5	13
Salpetersäure . . . . .	99·5	77	—	—	25	15
Schwefelsäure . . . . .	100	76	61	40	26	14

Die Versuche wurden im »Rohr« ausgeführt, die Zahlen bei Salz- und Schwefelsäure sind das Mittel zweier Versuchsreihen; sie sind höher wie die in der ersten Abhandlung mitgeteilten. Zu bemerken ist, daß die für Schwefelsäure gefundenen Abweichungen noch geringer sind als die früher gefundenen.

## Organische Säuren.

### Ameisensäure und Propionsäure.

In der früheren Mitteilung ist die Steighöhe der normalen Lösungen nicht angegeben worden. Wir haben die Versuche nachgetragen und gefunden, daß normale Lösungen ebenso wie die der Essigsäure eine Absorption nicht zeigen, also für 100 *mm* Steighöhe der Lösung auch die Rotfärbung bis 100 *mm* geben.

### Trichloressigsäure (Luft).

Die Trichloressigsäure gestattet als starke Säure gute Ablesungen. Ihre Werte sind viel niedriger wie die der schwachen Essigsäure und fallen mit denen der Salzsäure zusammen. In runden Klammern sind die Maße für Essig-, in eckigen die für Salzsäure angeführt.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Für feucht 100 rot. . . . .	95 (100) [94]	75 (88) [72]	34 (67) [34]	22 (36) [21]

### Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure.

2·95 g Bernsteinsäure in 50 *cm*<sup>3</sup> gelöst =  $N/1$ -Lösung, 1·38 g Dibrombernsteinsäure in 100 *cm*<sup>3</sup> =  $N/10$ -Lösung Azolitmin, über  $NH_3$  gebläut im Rohr.

Wasser . . . . .	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/1$ Bernsteinsäure . . . . .	—	40	50	60	70	80	90	100
$N/10$ Bernsteinsäure . . . . .	—	40	49	58	68	77	86	95
$N/10$ Dibrombernsteinsäure . . . . .	—	33	—	49	56	64	73	80



Wasser .....	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/_{20}$ Bernsteinsäure .....	—	39	46	56	64	72	79	88
$N/_{20}$ Dibrombernsteinsäure .....	20	—	—	43	48	53	62	68
$N/_{50}$ Bernsteinsäure .....	25	32	38	45	52	59	67	73
$N/_{50}$ Dibrombernsteinsäure .....	13	12	24	29	33	36	39	43
$N/_{100}$ Bernsteinsäure .....	18	—	29	36	40	45	49	54
$N/_{100}$ Dibrombernsteinsäure .....	—	11	13	15	17	20	24	26
$N/_{200}$ Bernsteinsäure .....	12	—	19	24	27	30	33	36
$N/_{200}$ Dibrombernsteinsäure .....	6	—	8	9	10	12	13	15

Die Dibrombernsteinsäure hat als stärkere Säure geringere Steighöhe wie die Bernsteinsäure. Die Steighöhen der Dibrombernsteinsäure sind bei den konzentrierteren Lösungen um etwa 7 mm, bei den verdünnteren nur um etwa 3 mm höher wie die der Salzsäure.

#### Benzoessäure (Luft).

Infolge der geringen Löslichkeit wurde nur die  $N/_{50}$ - und  $N/_{100}$ -Lösung untersucht. Die Ablesungen sind hier sehr schwierig. Um ein Urteil über sie zu ermöglichen, geben wir alle Ablesungen wieder:

Feucht .....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/_{50}$ Benzoessäure ..	9?	12?	15	19	25	31	35	40	43	49
$N/_{50}$ HCl .....	—	—	16	20	—	28	34	40	44	47
$N/_{100}$ Benzoessäure ..	—	10	11	15	19	21	25	29	31	35
$N/_{100}$ HCl .....	—	—	—	14	—	19	23	25	29	32
$N/_{500}$ Benzoessäure .	2	—	—	5	6	—	—	—	8	21

#### $\sigma$ -Nitrobenzoessäure.

	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/_{50}$ .....	—	13	—	20	24	26	29	34	37
$N/_{100}$ .....	—	—	10	14	16	18	20	23	26
$N/_{500}$ .....	2	—	—	—	4	—	—	5	5.5

Die Nitrobenzoessäure hat viel geringere Steighöhen wie die Benzoessäure.

#### Phthalsäure (Luft).

Bei verschiedenen Konzentrationen ist die Höhe der roten Zone im Azolitminpapier bei Beginn des Steigens nahezu gleich, erst über 70 mm traten Änderungen ein und sind halb-



wegs genaue Messungen möglich. Zwei unabhängige Beobachter kamen zu denselben Zahlen. In Klammern sind die für äquivalente Salzsäure ermittelten Zahlen ersichtlich.

$N_{/25}$ (HCl)	$N_{/50}$ (HCl)	$N_{/100}$ (HCl)
70 —	30—40 34	20 (21)

Die Phthalsäure hat kleinere Steighöhen als die Benzoessäure. Ihre Steighöhen sind von denen der Salzsäure wenig verschieden.

### Trimesinsäure (Luft).

Diese wurde nach dem Verfahren von Ullmann aus Mesitylen dargestellt. Es sei aufmerksam gemacht, daß das Filtrat vom Braunstein mit Schwefelsäure in starkem Überschuß angesäuert werden muß, da sonst ein sehr schwerlösliches, saures Kalisalz statt der freien Säure ausfällt.

Die Steigversuche wurden mit Azolitminpapier (gebläut durch  $\text{NH}_3$ ) an der Luft ausgeführt und vergleichsweise Salzsäure aufsteigen gelassen.

Feucht .....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N_{/25}$ Trimesinsäure .....	—	23	26	32	36	41	46	53	57
$N_{/50}$ Trimesinsäure .....	8	18	23	26	31	35	38	45	52
$N_{/100}$ Trimesinsäure .....	—	14	17	21	24	27	28	34	38
$N_{/50}$ Salzsäure .....	11	15	18	22	26	30	33	39	45
$N_{/100}$ Salzsäure .....	6	7	10	13	16	17	20	26	28

Trimesinsäure steigt darnach höher auf als die äquivalente Salzsäurelösung, ihre Steighöhen sind größer wie die der Phthalsäure.

### Mellithsäure Azolitmin (Luft).

Kahlbaum'sches Präparat aus Wasser umkrystallisiert. Titration mit  $N_{/10}$  NaOH richtige Zahlen. Azolitmin Rohr. Die mit \* bezeichneten Versuche wurden nach Bläuung mit  $\text{NH}_3$  ausgeführt.

Feucht .....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Rot $N_{/10}$ .....	{ —	—	—	46	55	63	71	81	85
	{ —	25	33	39	47	55	64	73	80 *
$N_{/20}$ .....		21	27	33	38	46	54	57	66

Feucht .....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N_{/50}$ .....	{ 14	20	24	27	30	36	44	46	49
	{ 13	16	20	27	31	37	44	48	53 *
	{ 13	17	23	24	33	37	44	47	52 *
$N_{/100}$ .....	{ 11	15	20	24	24	27	30	34	37
	{ 8	12	14	17	18	22	24	27	28 *
			8	11	14	17	18	23	27 *
$N_{/100}$ .....			4	11	18	17	—	24	26·5

Bei der  $N_{/100}$  dürften die unter \* angegebenen Zahlen die richtigen sein. Ungebläutes Azolitminpapier gibt sehr unscharfe Grenzen. Bei den  $N_{/100}$ -Säuren ist auch, was die Intensität der Färbung betrifft, zwischen Salzsäure und Mellithsäure kein Unterschied.

Die Mellithsäure gibt fast dieselben Werte wie die Trimessinsäure.

#### Aliphatische Säuren.

Von Säuren der aliphatischen Reihe wurden Oxalsäure und Bernsteinsäure, die schon in der ersten Mitteilung beschrieben worden sind, und dann noch Malonsäure, Glutarsäure und Tricarballoylsäure verglichen. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir die genannten Säuren äquivalenter Konzentration sowie auch Salzsäure gleichzeitig gemessen. Der Aufstieg erfolgte im Rohr mit gebläutem Papier. Aufstieg bis 100.

	$N_{/10}$	$N_{/100}$
Oxalsäure .....	76	23
Malonsäure .....	90	47 ?
Bernsteinsäure.....	91	47
Glutarsäure .....	93	47
Tricarballoylsäure..	96	55
Salzsäure.....	77	24

Die Oxalsäure steigt ungefähr so hoch wie die Salzsäure, die anderen viel niedriger. Die Homologen der Oxalsäure, die Malon-, Bernstein- und Glutarsäure steigen gleich hoch. Die dreibasische Tricarballoylsäure steigt höher wie die zweibasische Glutarsäure. Die Zunahme der Basizität drückt die Steighöhe hier ebensowenig wie bei den Benzolsulfosäuren.

**Benzolsulfosäuren (Luft).**

Die hierbei nötigen Präparate sind uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik überlassen worden, wofür wir unseren besten Dank auch an dieser Stelle abstatten.

Das Bariumsalz der Monosulfosäure, welches wir durch Umsetzung des Natriumsalzes aus Bariumbromid in verdünnter alkoholischer Lösung erhielten, war nach einmaligem Umkrystallisieren vollständig rein. 0.1816 g gaben 0.0908 g  $\text{BaSO}_4 = 29.4\%$  Ba, berechnet für  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O} = 29.4\%$ . Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure wurde die Lösung der Monosulfosäure gewonnen. Das in analoger Art erhaltene Bariumsalz der Disulfosäure war aber mit Natriumsalzen vermengt. Wir fanden in demselben 3.03% Na.

Auch das rohe Bariumsalz der Trisulfosäure, das uns überlassen wurde, enthält erhebliche Mengen von Natrium und stieß seine Reindarstellung auf große Schwierigkeiten.

Wir haben deshalb die freie Disulfo- und Trisulfosäure derart gewonnen, daß wir die Kalium- oder Natriumsalze in das Chlorid überführten und gewogene Mengen des Chlorids durch mit Salzsäure angesäuertes Wasser verseiften. Aus den Lösungen wurde das Chlor mit feuchtem Silberoxyd quantitativ entfernt und der Gehalt der Sulfosäure im Filtrat durch Titration kontrolliert. Es sei bemerkt, daß die Bariumsalze der Di- und Trisulfosäuren für die Darstellung der Chloride wenig geeignet sind, da sie sich mit  $\text{PCl}_5$  äußerst schwierig umsetzen. Bei der Trisulfosäure mußte die Zerlegung des Chlorids in verdünnt alkoholischer Lösung erfolgen. Nach Entfernung des Chlors wurde der Alkohol durch Destillation entfernt.

Die Versuche erfolgten in freier Luft, die Zahlen sind also um einige Millimeter zu hoch. Di- und Trisäure färben sehr deutlich. Die Monosäure weniger. Vergleichsweise wurde deshalb bei der Monosulfosäure neben ganz neutralem Papier auch solches verwendet, welches vorübergehend in Ammoniakgas getaucht und dann 10 Minuten an freier Luft belassen wurde. Diese Versuche sind mit \* bezeichnet. In den Tabellen sind für Salzsäure jene Zahlen angegeben, welche bei ihr mit derselben Papiersorte und beim Steigen in freier Luft gefunden wurden.



Feucht .....	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N_{/50}$ .....	{ 14	20	24	27	30	36	44	46	49
	{ 13	16	20	27	31	37	44	48	53 *
	{ 13	17	23	24	33	37	44	47	52 *
$N_{/100}$ .....	{ 11	15	20	24	24	27	30	34	37
	{ 8	12	14	17	18	22	24	27	28 *
			8	11	14	17	18	23	27 *
$N_{/100}$ .....			4	11	18	17	—	24	26·5

Bei der  $N_{/100}$  dürften die unter \* angegebenen Zahlen die richtigen sein. Ungebläutes Azolitminpapier gibt sehr unscharfe Grenzen. Bei den  $N_{/100}$ -Säuren ist auch, was die Intensität der Färbung betrifft, zwischen Salzsäure und Mellithsäure kein Unterschied.

Die Mellithsäure gibt fast dieselben Werte wie die Trimessinsäure.

#### Aliphatische Säuren.

Von Säuren der aliphatischen Reihe wurden Oxalsäure und Bernsteinsäure, die schon in der ersten Mitteilung beschrieben worden sind, und dann noch Malonsäure, Glutarsäure und Tricarballysäure verglichen. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir die genannten Säuren äquivalenter Konzentration sowie auch Salzsäure gleichzeitig gemessen. Der Aufstieg erfolgte im Rohr mit gebläutem Papier. Aufstieg bis 100.

	$N_{/10}$	$N_{/100}$
Oxalsäure .....	76	23
Malonsäure .....	90	47 ?
Bernsteinsäure....	91	47
Glutarsäure .....	93	47
Tricarballysäure..	96	55
Salzsäure.....	77	24

Die Oxalsäure steigt ungefähr so hoch wie die Salzsäure, die anderen viel niedriger. Die Homologen der Oxalsäure, die Malon-, Bernstein- und Glutarsäure steigen gleich hoch. Die dreibasische Tricarballysäure steigt höher wie die zweibasische Glutarsäure. Die Zunahme der Basizität drückt die Steighöhe hier ebensowenig wie bei den Benzolsulfosäuren.



**Benzolsulfosäuren (Luft).**

Die hierbei nötigen Präparate sind uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik überlassen worden, wofür wir unseren besten Dank auch an dieser Stelle abstatten.

Das Bariumsalz der Monosulfosäure, welches wir durch Umsetzung des Natriumsalzes aus Bariumbromid in verdünnter alkoholischer Lösung erhielten, war nach einmaligem Umkrystallisieren vollständig rein. 0.1816 g gaben 0.0908 g  $\text{BaSO}_4 = 29.4\%$  Ba, berechnet für  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O} = 29.4\%$ . Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure wurde die Lösung der Monosulfosäure gewonnen. Das in analoger Art erhaltene Bariumsalz der Disulfosäure war aber mit Natriumsalzen vermengt. Wir fanden in demselben 3.03% Na.

Auch das rohe Bariumsalz der Trisulfosäure, das uns überlassen wurde, enthält erhebliche Mengen von Natrium und stieß seine Reindarstellung auf große Schwierigkeiten.

Wir haben deshalb die freie Disulfo- und Trisulfosäure derart gewonnen, daß wir die Kalium- oder Natriumsalze in das Chlorid überführten und gewogene Mengen des Chlorids durch mit Salzsäure angesäuertes Wasser verseiften. Aus den Lösungen wurde das Chlor mit feuchtem Silberoxyd quantitativ entfernt und der Gehalt der Sulfosäure im Filtrat durch Titration kontrolliert. Es sei bemerkt, daß die Bariumsalze der Di- und Trisulfosäuren für die Darstellung der Chloride wenig geeignet sind, da sie sich mit  $\text{PCl}_5$  äußerst schwierig umsetzen. Bei der Trisulfosäure mußte die Zerlegung des Chlorids in verdünnt alkoholischer Lösung erfolgen. Nach Entfernung des Chlors wurde der Alkohol durch Destillation entfernt.

Die Versuche erfolgten in freier Luft, die Zahlen sind also um einige Millimeter zu hoch. Di- und Trisäure färben sehr deutlich. Die Monosäure weniger. Vergleichsweise wurde deshalb bei der Monosulfosäure neben ganz neutralem Papier auch solches verwendet, welches vorübergehend in Ammoniakgas getaucht und dann 10 Minuten an freier Luft belassen wurde. Diese Versuche sind mit \* bezeichnet. In den Tabellen sind für Salzsäure jene Zahlen angegeben, welche bei ihr mit derselben Papiersorte und beim Steigen in freier Luft gefunden wurden.

Feucht . . . . . 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100  
 Rot:

## Normal.

Monosulfosäure . . . 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

## Zehntelnormal.

Monosulfosäure . . . { 9 16 26 33 41 48 57 68 77 86  
                               { 9 \* 16 25 32 40 47 56 68 73 80  
 Disulfosäure . . . . . — 17 25 33 41 48 57 65 74 83  
 Trisulfosäure . . . . . 9 17 25 34 42 49 59 68 76 85  
 Salzsäure . . . . . — — — — — — — — — 77

## Fünzigstelnormal.

Monosulfosäure . . . { 5 7 10 16 20 24 29 34 39 44  
                               { 5 \* 7 11 15 20 25 29 35 39 43  
 Disulfosäure . . . . . 5 8 12 17 22 26 30 35 39 44  
 Trisulfosäure . . . . . 5 8 12 17 22 28 31 36 41 46  
 Salzsäure . . . . . — — — — — — — — — 44

## Hundertstelnormal.

Monosulfosäure . . . { 3 6 7 10 14 18 20 23 26 30  
                               { 3 \* 5 7 9 11 15 18 20 23 27  
 Disulfosäure . . . . . 3 6 9 12 13 16 20 22 26 28  
 Trisulfosäure . . . . . 4 7 8 12 14 17 19 23 26 29  
 Salzsäure . . . . . — — — — — — — — — 27

Alle drei Säuren geben Zahlen, welche mit denen der Salzsäure besonders bei größerer Verdünnung gut übereinstimmen.

Um Ablesungsfehler möglichst auszuschließen, wurden die drei  $N/_{50}$ -Lösungen gleichzeitig nebeneinander untersucht.

Monosulfosäure . . . 5 8 12 16 20 25 29 34 39 44  
 Disulfosäure . . . . . 5 8 13 17 21 25 29 35 39 44  
 Trisulfosäure . . . . . 6 8 13 17 20 25 29 35 40 45

## Anorganische Säuren (Luft).

**Phosphorsäure und Arsensäure sowie andere Phosphor und Arsen haltende Säuren.**

Phosphorsäure. Da, wie in der ersten Mitteilung angegeben ist, diese abnorm niedrige Steigwerte gibt, haben wir mit neuerlich bereiteten Lösungen die Versuche wiederholt. Die

Titration erfolgte mit Methylorange. Bei diesen Versuchen diene die Papiersorte, die Salzsäure höher steigen läßt als die früher verwendete. Es sind auch die Höhen der Phosphorsäure größer. Das Verhältnis zwischen den Werten beider Säuren ist aber dasselbe, so daß die früheren Angaben bestätigt sind. Die Zahlen für Salzsäure sind wieder in Klammern beigesetzt.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/150$
Feucht = 100, rot ...	100 (100)	52 (73)	19 (39)	12 (25)	6 (18)

Arsensäure zeigt ganz dieselbe Abweichung wie die Phosphorsäure. Der Gehalt einer mehr als normalen Arsensäure wurde gewichtsanalytisch festgestellt und nach dem Analysenergebnis die Lösungen verdünnt.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Feucht = 100, rot .....	100 (100)	55 (77)	20 (39)	10 (25)

Diese Zahlen wurden mit weißem Papier noch nach einer anderen Methode kontrolliert. Nach dem Aufstieg bis 100 wurde in Silbernitrat gelegt. In dem unteren Teile trat nun schwache, im oberen Teile starke Braunrotfärbung ein. Nach der bei der Chromsäure gemachten analogen Beobachtung ist die lichte Zone die, in welche die freie Säure aufgestiegen ist, die dunklere jene, in welche das aus der Asche des Papieres entstandene Salz gedrungen ist. Die Grenze beider Zonen kann also als Wert für die Steighöhe der Säure gelten.

$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
89	53	15	9

Die Zahlen stimmen mit Ausnahme der für die  $N/1$ -Lösung recht gut mit den früheren überein. Dagegen wurden wohl dieselben Farbenercheinungen, aber ganz andere Zahlen erhalten, als vorher mit Salzsäure gewaschenes Papier verwendet wurde. Es war hier eine Abnahme kaum zu konstatieren.

$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
97	96	96	95

Es sei bemerkt, daß Versuche in breiterem Umfang mit gewaschenem Papier beabsichtigt sind.



**Pyrophosphorsäure.** 52 g krystallisiertes Natriumphosphat wurde durch Glühen in Pyrophosphat übergeführt, die wässrige Lösung mit Bleiacetat ausgefällt und das Bleisalz in 150  $\text{cm}^3$  Wasser mit  $\text{SH}_2$  zerlegt. Der Schwefelwasserstoff wurde durch einen Strom von Kohlendioxyd entfernt, zum Schlusse im Vakuum. Die so erhaltene Lösung sollte halbnormal sein. In einer Probe wurde oxydiert und mit Magnesiamischung die Phosphorsäure bestimmt. Die Analyse zeigte, daß die Konzentration so gut wie richtig getroffen war. Es wurde gefunden, daß 10  $\text{cm}^3$  nach Erwärmen mit  $\text{NO}_3\text{H}$  0.2857 g, beziehungsweise 0.2823 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  lieferten, gleich 0.229 g  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , beziehungsweise 0.226 g statt wie berechnet 0.222 g.

Die Grenzen sind hier sehr unscharf. Doch ist mit Sicherheit festzustellen, daß die Pyrophosphorsäure sehr viel größere Steighöhen hat als die Phosphorsäure und auch viel größere als die Salzsäure. Die in Klammern befindlichen Zahlen sind wieder die Steighöhen der Salzsäure.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/40$	$N/50$	$N/100$
Rot . . . . .	100 (100)	100 (73)	91 (61)	81	73? (39)	65—70 (23)

Es sei noch erwähnt, daß eine  $N/200$ , mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, mit  $\text{AgNO}_3$  einen rein weißen Niederschlag gab, also Orthophosphorsäure nicht enthält.

Metaphosphorsäure ist in reinem Zustand schwieriger darzustellen als die schematischen Angaben in den Lehrbüchern vermuten lassen. Wir haben Phosphorsäure in einer Platinschale bis zur Entwicklung schwerer Nebel erhitzt. Die zähe Masse wurde im Verhältnis 25 : 300 in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Salpetersäure erwärmt, mit Magnesiamischung ausgefällt und nach den Daten der Phosphorsäurebestimmung verdünnt. Nach den ausgeführten Reaktionen konnte Orthophosphorsäure höchstens in Spuren vorhanden sein.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/150$
Feucht = 100 rot . . . .	100	93	60—62	35—36	25

**Phosphorige Säure.** Es wurde ein krystallisiertes Handelspräparat verwendet, die Steigversuche sofort vor-



genommen. Darnach wurde nach Oxydation die Phosphorsäure bestimmt, entsprechend dem Analysenergebnis die etwas zu konzentrierte  $2N/1$ -Lösung verdünnt (100 auf 112·8) und die Steigversuche wiederholt. Eine Differenz war nicht eingetreten.

	$2N/1$	$N/5$	$N/25$	$N/50$	$N/75$	$N/100$
Feucht = 100 rot . . . . .	100	82—83	47—48	30	23—24	18 (25)

Zum Unterschied von der Pyrophosphorsäure sind die Steighöhen der Metasäure und ganz besonders der phosphorigen Säure niedriger. Die letzteren sind wenig verschieden von denen der Salzsäure.

Unterphosphorige Säure. Das Handelspräparat erwies sich als so stark kalkhaltig, daß von einer Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

Arsenige Säure. Es schien nicht unwahrscheinlich, daß Lösungen von amorphem und krystallisiertem Arsentrioxyd in Wasser verschiedene Steighöhen zeigen. Versuche mit Azolitminpapier gaben infolge der sehr schwachen Rotfärbung keine halbwegs sicheren Resultate. Auch Steigversuche in ungefärbtem Papier unter Anwendung von Farbenreaktionen verliefen nicht viel besser.

Beim Einhängen von Streifen in verdünnte Salzsäurelösung und dann in  $SH_2$ -Gas war die Gelbfärbung überall von gleicher Höhe.

	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Gelbfärbung bis . . . . .			
Amorphes $As_2O_3$ . . . . .	91	90	89
Krystallisiertes $As_2O_3$ . . . . .	—	—	90

Jedenfalls zeigen die beiden Formen von  $As_2O_3$  keine Unterschiede.

Es wurde hierauf die Lösung des amorphen Trioxyds durch Zufügen von titriertem Ammoniak in das primäre Salz verwandelt. Nach dem Aufstieg bis 100 wurde bei 100 abgeschnitten, dann in Silbernitrat getaucht. Dabei färbte sich jeder Streifen von unten gerechnet gelb, dann kam eine farblose, über dieser wieder eine gelbe Zone, die nach kurzer Zeit in Braun überging. Die erste Zahl ist die Höhe der unteren, die zweite das untere Ende der oberen gelben Zone.

$N/20$	$N/50$	$N/100$
65, 90	41, 90	30, 90

Als nun wieder die Lösung des Trioxyds aufstieg, die Streifen sehr kurz in  $\text{NH}_3$ -Gas getaucht und dann mit Silbernitrat getränkt wurden, war die Gelbfärbung im oberen Teile nicht zu sehen und im unteren Teile bei allen Lösungen nahezu gleich hoch.

$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
92	90	85

Hierauf wurde in Streifen von gewaschenem Papier aufsteigen lassen. Kamen diese direkt in Silbernitrat, so trat keine Gelbfärbung ein, sondern erst nach vorhergehendem Eintauchen in  $\text{NH}_3$ -Gas. Bei ungewaschenem Papier war auch ohne  $\text{NH}_3$ -Zutritt sofort Gelbfärbung wahrzunehmen. Dagegen trat auch in gewaschenem Papier Färbung durch  $\text{SH}_2$ -Gas ein. Die Färbungen waren bei amorphem und krystallisiertem Trioxyd gleich hoch und auch nach beiden Färbemethoden dieselben. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind die Höhen der Silber-, die eingeklammerten jene der  $\text{SH}_2$ -Färbung.

Amorph . . . . .	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
	95 (95)	95 (95)	94 (94)	92 (93)

Die Erscheinungen bei der arsenigen Säure werden offenbar dadurch auch kompliziert, daß neben der Säure auch aus den Mineralsubstanzen des Papiers entstandene Arsenite aufstiegen.

Der besseren Übersicht halber seien die Zahlen für die vier phosphorhaltigen Säuren zusammengestellt.

	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{HPO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_3$
$N/_{10}$ . . . . .	52	75	80—100	69
$N/_{50}$ . . . . .	22	73	58—60	29
$N/_{100}$ . . . . .	12	65	33	18

### Fluorwasserstoff (Rohr).

Käufliche Flußsäure wurde in Plattingefäßen frisch destilliert und von der mittleren Fraktion die zur Darstellung von  $200 \text{ cm}^3$   $N/_{10}$ -Säure ungefähr nötige Menge abgewogen. Beim Titrieren wurde zum Abmessen eine mit Wachs-Vaseline-Benzingemisch eingelassene Pipette benützt, deren Kapazität zu  $7.5 \text{ cm}^3$  bestimmt wurde. Da die ersten Steigversuche ein überraschendes

Resultat gaben, wurden die Lösungen ein zweitesmal bereitet und untersucht.

11.95 g der überdestillierten Säure wurden mit 190 g  $H_2O$  verdünnt, 7.5 cm<sup>3</sup> verbrauchten 45.1 g  $N/5$  Lauge = 9 cm<sup>3</sup>  $N/1$ . Es wurden also zu den 192 cm<sup>3</sup> noch 38 g  $H_2O$  hinzugefügt und durch Titration kontrolliert.

Bei der zweiten Darstellung verbrauchten 7.5 cm<sup>3</sup> 38.23 cm<sup>3</sup>  $N/5$  Lauge, 15 cm<sup>3</sup> dieser Lösung + 135 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  = 150 cm<sup>3</sup>  $N/10$  Lösung.

15 cm<sup>3</sup> dieser Lösung verbrauchten 15.7 cm<sup>3</sup> Lauge. Es wurden also noch 6 cm<sup>3</sup> zu 135 g  $N/10$  Lösung hinzugefügt. 15 cm<sup>3</sup>  $N/10$ -Säure brauchten 15 cm<sup>3</sup>  $N/10$ -Lauge.

Wasser	$N/_{10}$		$N/_{20}$		$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	
	R o t f ä r b u n g							
20	17	18	13	14	11	6		
30	26	27	20	—	15	7	6	
40	35	36	27	28	19	9	8	
50	—	42	35	35	25	13	11	
60	50	50	40	—	29	17	13	
70	57	58	45	46	—	21	14	
80	65	66	51	53	37	24	17	
90	73	74	56	58	39	26	18	
100	79	80	61	63	43	29	19	
Titriert		$15\text{ cm}^3 N/_{10}\text{ HF}$ und $15\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$		$7.5\text{ cm}^3$ $N/_{10}\text{ HF}$ und $30\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$		$7.5\text{ cm}^3$ $N/_{10}\text{ HF}$ und $67.5\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$		$15\text{ cm}^3$ $N/_{100}\text{ HF}$ und $15\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$

Die Versuche mit frisch destillierter und neu hergestellter Flußsäure gaben folgende Resultate:

Wasser	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
	R o t f ä r b u n g			
20	16	14	11	—
30	26	—	15	9
40	33	30	20	12
50	42	34	25	14
60	49	—	29	16
70	58	—	32	20
80	63	50	36	23
90	70	58	39	25
100	78	64	42	27



Die Flußsäure unterscheidet sich demnach in den Steighöhen von den starken Säuren sehr wenig, was wohl das auffallendste Ergebnis ist.

### Sehr flüchtige Säuren.

Läßt man beispielsweise schweflige Säure aufsteigen, so bemerkt man, daß schon an freier Luft, noch mehr im geschlossenen Rohr Unregelmäßigkeiten auftreten. Bei konzentrierteren Lösungen kann es vorkommen, daß die Rötung des Azolitminpapiers weiter hinaufgeht als überhaupt Flüssigkeit aufgestiegen ist. Es geht eben aus der Lösung genügend Schwefeldioxyd in die Luft, um auch das trocken gebliebene Papier zu färben. Andererseits beobachtet man an freier Luft, so z. B. bei Kohlensäure, daß die rote Zone anfänglich regelmäßig sich vergrößert, dann aber nicht mehr, offenbar weil Kohlendioxyd gasförmig entweicht. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man auch bei der Untersuchung von Ammoniak und sehr flüchtigen Aminen. Diese Versuchsfehler konnten voraussichtlich eingeschränkt werden, wenn der Aufstieg zwischen Glaslinealen erfolgt, wie es Goppelsroeder getan hat. Da aber dazu erst eine kompliziertere Apparatur gehört, haben wir die Holmgrensche Anordnung gewählt. Da das Aufsaugen im Kreis in kürzerer Zeit beendet ist, war auch anzunehmen, daß die Fehler sich weniger äußern.

Wir haben bei einzelnen Versuchen Papiere gewählt, die kreuzweise eine Millimtereinteilung hatten, auf einer Glasplatte lagen und auf die nach Ausfluß der Pipette eine Schale gestülpt wurde, die am inneren Umfang mit feuchtem Papier ausgekleidet war. Wir haben weiter, um die bequemste Anordnung zu finden, als Unterlage auch trockenes Löschpapier oder, wie Holmgren es empfohlen, ein kleines, aufrecht gestelltes Becherglas gewählt. Später haben wir die Blätter zwischen Spiegelscheiben gelegt, von welchen die obere kreuzweise eine Millimtereinteilung und bei der Kreuzung ein Loch von etwa 2 mm Durchmesser hatte, durch welches ein feines Pipettchen durchgesteckt werden konnte. Wir kamen dabei auch auf einen höchst einfachen Kunstgriff, das Ausfließen zu regulieren, daß am Papier das Aufsteigen ohne zwischengehendes



Auftreten von Tropfen vor sich geht. Man braucht dazu bloß die oben fest verschlossene Pipette mit Druck fest auf das Papier zu setzen und dann den Druck nachzulassen, um ein ganz gleichmäßiges Ausfließen und Aufsaugen zu bewirken.

Es sei bemerkt, daß selbstverständlich mehrere Ablesungen möglich sind, wenn man von Zeit zu Zeit das Ausbreiten beider Kreise beobachtet. Aber auch wenn man das unterläßt, sind doch zwei möglich, da Flüssigkeiten im Papier sich nach der Richtung des Papiers auf der Papiermaschine weiter ausdehnen als in der dazu senkrechten, also eine Ellipse bilden.

Wir haben zunächst die Absorption der Salzsäure studiert und dabei folgende Resultate erhalten, die in aller Kürze mitgeteilt werden. Das direkt abgelesene Verhältnis der beiden Durchmesser ist dabei stets auf einem »feuchten« Durchmesser von 100 umgerechnet. Es wird deshalb nur der so umgerechnete Durchmesser der sauren Zone angegeben.

Liegt das Papier an freier Luft, so macht es schon einen großen Unterschied aus, ob, wie Holmgren es empfohlen, auf die Mündung eines Becherglases oder auf eine Glasplatte gelegt wird.

Bei  $N/_{10}$  HCl war der saure Durchmesser im ersten Fall 92, im zweiten 84.

Wird das Papier mit einer feuchten Schale bedeckt, so ist der berechnete Durchmesser auch wieder größer, wenn die Unterlage Löschpapier ist, als wenn sie Glas ist.

Diese letzteren Werte fallen aber vollständig mit jenen überein, die man erhält, wenn das Papier beiderseitig zwischen Glas liegt. Die Fehlerunterschiede scheinen bei größeren Konzentrationen größer zu sein als bei kleineren Konzentrationen.

Weiter wurde untersucht, in welchem Verhältnis die beiden Durchmesser in verschiedenen Zeiten stehen. Beim Steigen im Streifen wird das Verhältnis der zwei Höhen sehr bald nahezu konstant. Im Kreise ist es anders. Bei Umrechnung auf 100 nehmen die Werte des sauren Durchmessers konstant ab.

$N_{/10}$ »Feuchter« Durchmesser.	20	22	24	26	28	30
»Roter« Durchmesser .....	17	18	20	22	22.5	23
»Dieser auf 100 berechnet« ..	85	82	83	84	80	76
$N_{/20}$ detto .....	20	22	24	26	28	30
	16	16	17	17	18	18
	80	72	70	67	64	60
$N_{/50}$ detto .....	20	22	24	26	28	32
	11.5	13	14	14	15	15
	58	59	58	52	53	47
$N_{/100}$ detto .....	20	22	24	26	28	30
	10	10	10	10	10	10
	50	45	40	38	36	33

Bei großer Verdünnung wächst nur der feuchte Durchmesser, der saure stellt sich fast augenblicklich konstant ein. Ob von den für 100 berechneten Zahlen die anfänglich oder die später beobachteten richtiger sind, ist schwer zu entscheiden.

Es muß aber bemerkt werden, daß solche Bestimmungen sehr von der Individualität des Beobachters abhängen. Die vorstehend mitgeteilten, recht gut übereinstimmenden Zahlen hat Herr Biehler ermittelt. Zwei andere Beobachter (Skraup und Lang) kamen zu anderen Zahlen. Beide fanden sie übereinstimmend:

$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	NCI
88	54	41	

Es wurden deshalb bei Messungen im Kreise vom selben Beobachter gleichzeitig Messungen der zu untersuchenden Säure und der äquivalenten Salzsäure vorgenommen.

Außer allem Zweifel ist, daß die für 100 berechneten Werte der Höhe im Kreise bei konzentrierten Säuren gleich groß sind wie die bei direkter Beobachtung im Streifen, bei geringeren Konzentrationen erstere aber erheblich größer sind.

	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Im Kreise .....	76	60	47	33
Im Streifen .....	73	59	39	23

Schließlich sei noch bemerkt, daß bei Vergleich unserer späteren Papiersorte mit der früheren sich zeigte, daß die später bezogene Salzsäure verschiedener Konzentration nicht bloß beim Aufstieg im Streifen weniger kräftig adsorbiert, sondern auch im Kreise.

Nach den bei der Salzsäure gemachten Erfahrungen konnten Messungen bei flüchtigen Säuren, die aus den früher erwähnten Gründen im Streifen nicht zu beobachten sind, ausgeführt und die erhaltenen Werte in Vergleich gesetzt werden.

### Schwefelige Säure.

Zur Herstellung der Lösung wurde kohlensäurefreies Wasser mit  $\text{SO}_2$  (aus Cu-drehspänen und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt) bei Zimmertemperatur gesättigt und nach der bekannten Löslichkeit des Gases die Lösungen annähernd hergestellt. Die  $N/_{100}$ -Lösung wurde titriert und nach dem Titrationsergebnis die übrigen Lösungen verdünnt. Aufsteigen in Streifen: a) zwischen Glasplatten; b) in freier Atmosphäre; c) im Rohr; Aufstieg bis 100.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Rot a.....	80	40 36	11	10
Rot b.....	42	24 29	11	10
Rot c.....	—	43	22	—

Die großen Differenzen rühren vermutlich davon her, daß einmal die konzentrierten Lösungen an freier Luft Schwefeldioxyd verlieren, das anderemal dieses zwischen Glasplatten auch nach oben hin färbt.

### Ausbreitung im Kreise.

Das Azolitminpapier lag auf einer Platte, eine mit Filterpapier ausgelegte Schale wurde aufgelegt. Die linksstehende Zahl ist der Durchmesser des äußersten Kreises, die rechtsstehende des inneren, rotgefärbten Kreises.

$N/10$		$N/20$		$N/50$		$N/100$	
24	17	—	—	—	—	—	—
30	18	30	14	30	12	30	11

Rechnet man die Durchmesser auf 100 mm feuchten Durchmesser des größten Kreises um, so erhält man:

60	46	40	36
			53*

Das Azolitminpapier war durch eine durchlochte, eingeteilte Glasplatte gedeckt. Während der Ausbreitung wurden die beiden Durchmesser wiederholt abgelesen.

$N/_{10}$		$N/_{20}$		$N/_{50}$		$N/_{100}$	
20	16	20	13	20	12	20	9
22	18	22	14·5	22	12·5	22	10
24	20	—	—	24	12·5	24	10
26	22	—	—	26	13	26	10
28	26	—	—	28	13	28	10·5
30	30	—	—	30	13	30	10·5
Rötung überholt die Wassergrenze				32	13	32	10·5

Wie oben auf 100 gerechnet ergibt sich:

80	65	60	45
82	66	57	45
83	—	52	42
85	—	50	38
93	—	47	37
100	—	43	35
—	—	41	33

Bei der  $N/_{10}$  ist zwischen Glasplatten zweifellos Dioxyd ausgetreten und in die feuchte Zone allmählich eingedrungen.

### $H_2S$ .

Sauerstofffreies Wasser wurde mit  $H_2S$  gesättigt und der Löslichkeit entsprechend ungefähr auf  $N/_{10}$  verdünnt. 10  $cm^3$  der  $N/_{10}$ -Lösung wurden titriert und nach dem Titrations-ergebnisse auch die übrigen Lösungen gestellt.

10  $cm^3$   $H_2S$  ( $N/_{10}$ ) wurden in überschüssige  $N/_{10}$  J-Lösung langsam einfließen gelassen und dann das überschüssige J zurücktitriert. 10  $cm^3$   $H_2S$  ( $N/_{10}$ ) verbrauchen 15  $cm^3$  J-Lösung. Es wurden also 30  $cm^3$  der Lösung auf 45  $cm^3$  verdünnt.

Steigversuche im Streifen:  $N/_{10}$  Lösung a) zwischen Glasplatten; b) in freier Atmosphäre (das die Lösung enthaltende Gefäßchen war durch Glasplatten abgedeckt); c) im Rohre.



<i>a</i>			<i>b</i>		<i>c</i>		
40	—	—	40	(20)	40	(21)	—
50	—	—	50	(25)	50	(24)	—
60	—	—	60	(26)	60	(26)	—
70	—	—	70	(27)	70	(29)	18
80	(45)	30	80	(28)	80	(31)	—
90	(46)	32	90	(28)	90	(31)	—
100	(49)	32	100	(29)?	100	(32)	20
	<i>A</i>	<i>B</i>		<i>A</i>		<i>A</i>	<i>B</i>

Beim Aufsteigen bilden sich drei Zonen: eine oberste feuchte, daran schließt sich eine blaue, worauf eine rote folgt. Die Zahlen in Klammer (*A*) geben die obere Grenze der blauen, die ohne Klammer die obere der roten Zone an.

Da die Ablesung der roten Zone sehr schwierig war, wurden die Versuche im Kreise wiederholt.

**Ausbreitung von  $H_2S$  im Kreise. Papier mit Glasschale  
(feucht wie früher) bedeckt.**

Die Zahlen *B* geben die rote Zonengrenze, die eingeklammerten Zahlen *A* die blaue an.

$N/_{10}$			$N/_{20}$			$N/_{50}$			$N/_{100}$		
10	(9)	6	30	(18)	11	30	(17)	9	11	(7·5)	4
11	(9)	6	32	(19)	11·5	32	(17)	9·5	12	(8)	4
12	(9·5)	6							13	(8)	4·5
13	(9·5)	6							14	(8·5)	5
14	(10)	6							15	(8·5)	5
15	(10)	6									
	<i>A</i>	<i>B</i>		<i>A</i>	<i>B</i>		<i>A</i>	<i>B</i>		<i>A</i>	<i>B</i>

Die blauen und roten Durchmesser auf feuchten Durchmesser = 100 gerechnet.

(90) 60	(30) 36	(56) 30	(68) 36
(80) 50	(60) 36	(53) 30	(66) 33
(71) 44			(61) 36
(67) 40			(56) 33
<i>A</i> <i>B</i>	<i>A</i> <i>B</i>	<i>A</i> <i>B</i>	<i>A</i> <i>B</i>

Das Azolitminpapier lag auf einer Glasplatte und war mit einer durchlochten bedeckt.

$N/_{10}$			$N/_{20}$			$N/_{50}$			$N/_{100}$		
20	—	10	20	(14)	10	20	—	9	20	—	6
22	(16)	12	22	(16)	10	22	(14)	10	22	—	7
24	(17)	12	24	(16)	10	24	(15)	10	24	(14)	8
26	(18)	12	26	(17)	10	26	(15)	10	26	(14)	8
28	(18)	12	28	(17)	10	28	(16)	10	28	(14)	8
30	(18)	12	30	(17)	10	30	(17)	10	30	(14)	8
32	(20)	12	32	(18)	11	32	(17)	10	32	(14)	8
	A	B		A	B		A	B		A	B
	blau	rot									

Die roten, beziehungsweise blauen Durchmesser auf 100 feuchten berechnet:

50	(70) 50	45	30
(73) 55	(73) 46	(64) 46	32
(69) 46	(65) 38	41	(58) 33
(60) 40	36	(58) 38	(54) 30
(62) 40	(56) 33	36	(50) 29
	(56) 33	(56) 33	(46) 28
		(51) 31	(40) 25
A B	A B	A B	A B

Vergleicht man die für  $\text{SO}_3\text{H}_2$  und  $\text{SH}_2$  ermittelten Zahlen mit jenen, die unter denselben Umständen für  $\text{HCl}$  ermittelt worden sind, so findet man:

	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
$\text{SO}_3\text{H}_2$ .....	—	41	33
$\text{SH}_2$ .....	{ 40	30	33
	{ 40	31	28
$\text{HCl}$ .....	76	43	33

Daß in verdünnten Lösungen ein Unterschied kaum besteht, das stimmt mit der sonst ermittelten Regel nicht, daß schwache Säuren höher ansteigen als starke.

#### Blausäure (nach Bestimmungen von Herrn Lang).

Bei der Blausäure wurden wieder ausschließlich die Versuche nach der Holmgren'schen Methode im Kreise ausgeführt.

Die Ausbreitung der Blausäure wurde mit Guajaktinktur derart kontrolliert, daß das Papier, wenn eine Vergrößerung der Kreisfläche nicht mehr eintrat, möglichst rasch in eine alkoholische Guajakharzlösung gebracht, rasch abgepreßt und mit Kupfersulfatlösung getränkt wurde. Die käufliche Tinktur erwies sich als unbrauchbar. Wir verdanken Prof. J. Moeller ein Harz von vorzüglicher Qualität.

Es sei noch erwähnt, daß bei der Färbung nicht bloß der innere Kreis intensiv blau gefärbt wird, sondern auch das Kreissegment, in welches bloß Wasser gedrungen ist, außen einen schmalen blauen Rand erhält.

Die Blausäure ist aus Kaliumferrocyanid dargestellt und der Gehalt durch Titration mit Silbernitrat festgestellt worden.

Blausäure $N/_{10}$		Salzsäure $N/_{10}$	
Feuchter Halbmesser	Blauer Halbmesser	Feuchter Halbmesser	Roter Halbmesser
12	9.5	11.3	10
11.5	9		
12	9.5		
11.5	9.5		
11.5	9		
11	8.5		

Für 100 mm feuchten Halbmesser berechnen sich die Halbmesser der Säuren ansteigend mit 78 für Blausäure, 88 für Salzsäure.

$N/_{50}$ Blausäure		Salzsäure	
12.5	9	11.8	9.2
11.5	8.5		
12.5	10		
11.5	9		
12	9.5		
11	9		
12	10		
13.5	9		

Auf 100 gerechnet		78,	54
Blausäure $N/_{100}$		Salzsäure	
12	9	11.3	4.7
11.5	8.5		
12	9		
11	8		
12	9		
2.5	8		

Auf 100 gerechnet 73 41

Blausäure $N/_{200}$				Salzsäure	
12·5	8	12	9	11·3	3·2
11·5	7	11	8·5		
12·5	9	12·5	9		
11·5	8	12	8·5		

Auf 100 gerechnet 69 28

Blausäure $N/_{300}$				Salzsäure	
12	7·5	12·75	—	Bei der Salzsäure war von da ab eine Ablesung nicht mehr möglich	
11	7	11	6·5		

Auf 100 gerechnet, Blausäure 62 62

$N/_{400}$				$N/_{800}$			
12·5	7	12·5	7	12·5	6	12·5	6
11·5	6	11·5	6	11·5	5	11·5	6

Auf 100 gerechnet, Blausäure 54 46

Die Blausäure steigt in verdünnten Lösungen höher wie die Salzsäure, was mit den sonstigen Erfahrungen bei schwächeren Säuren übereinstimmt. Ihre Steighöhen nehmen mit fortschreitender Verdünnung aber sehr wenig ab.



## Versuche zur Synthese des 1,5-Diaminopentanol 3

von

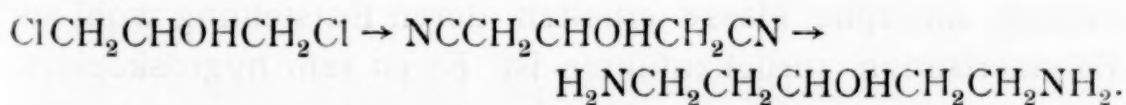
Otto Morgenstern und Ernst Zerner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1910.)

Durch die Versuche, über die wir im nachstehenden berichten, wollten wir das 1,5-Diaminopentanol 3 in größerer Menge darstellen, um von diesem durch Ringschluß zu dem noch unbekannten  $\gamma$ -Oxypiperidin zu gelangen. Obwohl wir dieses Ziel noch nicht in der von uns erwünschten Weise erreicht haben, sind wir gezwungen, schon jetzt über die bisherigen Versuchsergebnisse zu berichten, da der eine von uns das hiesige Laboratorium auf längere Zeit verläßt.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Diaminoalkohols diente uns das symmetrische Dichlorhydrin. Durch Einwirkung von Cyankalium stellten wir daraus das entsprechende Dinitril her und reduzierten dieses zu dem 1,5-Diaminopentanol 3.



Leider waren die Ausbeuten äußerst unbefriedigend, so daß der Diaminoalkohol bloß in Form seines Pikrates analysiert werden konnte.

Über die Einwirkung von Cyankalium auf das symmetrische Dichlorhydrin berichtet schon Simpson,<sup>1</sup> der glaubte, durch Verseifung des entstehenden Dinitrils — es zu isolieren hat er sich nicht bemüht — die symmetrische Oxyglutarsäure erhalten zu haben. v. Pechmann und Jenisch<sup>2</sup> wiesen dann

<sup>1</sup> Annalen, 133, 75.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 24, 3250 (1891).

nach, daß diese Oxyglutarsäure mit der Säure Simpson's nicht identisch ist und sprechen in derselben Arbeit die Vermutung aus, daß Simpson unreine Glutaconsäure in Händen gehabt habe. Wir konnten feststellen, daß bei der Behandlung des erwähnten Nitrils mit Mineralsäure (ähnlich dem Verfahren Simpson's) tatsächlich Glutaconsäure erhalten wird. Wir stellten das Kupfersalz dieser Säure dar, welches in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

Die Reaktion des Dichlorhydrins mit Cyankalium wurde von uns unter verschiedenen Versuchsbedingungen vorgenommen. 125 g fein gepulvertes Cyankalium wurden in 160 g 90prozentigem Äthylalkohol suspendiert und mit 100 g Dichlorhydrin, d. i. 1 Molekül Dichlorhydrin auf 2 Moleküle Cyankalium, versetzt. Dann wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler anfangs gelinde, später zum Sieden erhitzt. Die Einwirkung verläuft unter diesen Bedingungen so langsam, daß die Reaktionswärme nicht ausreicht, um das Reaktionsgemisch im Sieden zu erhalten. Geruch nach Blausäure und Ammoniak ist nur wenig merklich. Nach fünfstündigem Kochen wurde vom gebildeten Kaliumchlorid durch ein Filter abgessen und der Niederschlag mit siedendem 90prozentigen Alkohol mehrfach extrahiert. Die alkoholischen Lösungen, die stark braun gefärbt sind, wurden vereinigt und unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft.

Das Nitril wird bei diesem Verfahren als feste, schwarzbraune, amorphe Masse erhalten, deren Entstehung wohl auf Polymerisation zurückzuführen ist. Es ist sehr hygroskopisch, äußerst leicht in Wasser löslich, unlöslich hingegen in allen organischen Lösungsmitteln, sofern sie nicht wasserhaltig sind. Bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, erfolgt Zersetzung.

Die Herstellung des Nitrils wurde auch derart durchgeführt, daß wir eine wässrige, kalt gesättigte Lösung von 125 g Cyankalium zu einer Lösung von 100 g Dichlorhydrin in 1000 g Alkohol langsam zufließen ließen. Das Reaktionsgemisch gerät bald ins Sieden und der Verlauf der Reaktion kann durch das Zutropfen der Cyankaliumlösung leicht geregelt werden. Nach beendeter Reaktion wurde vom Chlorkalium abfiltriert

und die wässerig-alkoholische Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Auch hier erhielten wir denselben amorphen schwarzbraunen Körper. Die Versuchsbedingungen wurden dann noch vielfach variiert, ohne daß jedoch ein anderes Produkt resultierte.

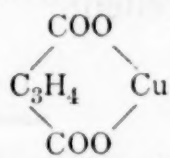
Das Nitril durch Umkrystallisieren in analysenreine Form zu bringen, wollte uns nicht gelingen. Wir haben daher, um uns zu überzeugen, ob überhaupt der gewünschte Körper vorlag, einen Teil desselben verseift und erhielten statt der erwarteten  $\beta$ -Oxyglutarsäure deren Wasserabspaltungsprodukt, die Glutaconsäure.

Das Nitril wurde mit starker wässeriger Kalilauge am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad zur feuchten Salzmasse eingedampft. Diese extrahierten wir einigemal mit siedendem Äthylalkohol; es resultierten schwarzbraun gefärbte Extrakte, die — im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet — einen stark verunreinigten krystallinischen Rückstand lieferten. Dieser wurde in Wasser aufgenommen und durch 24 Stunden mit wässeriger Kupferacetatlösung gekocht. Dabei schied sich glutaconsaures Kupfer als blaugrünes, feines Krystallpulver aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem nur wenig leichter löslich. Beim Erhitzen wird es bei  $250^\circ$  braun, ohne sich bis  $300^\circ$  weiter merklich zu verändern.

0.2911 g Substanz gaben beim Glühen 0.1210 g Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

Berechnet für



Gefunden

Cu ..... 33.21

33.19

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol neben Glutaconsäure (Schmelzpunkt  $129^\circ$  bis  $129.5^\circ$ ) noch eine geringe Menge der von v. Pechmann beschriebenen Diglutaconsäure vom Schmelzpunkt  $206^\circ$  bis  $207^\circ$  erhalten.



Da es nicht gelang, das Nitril zu reinigen, mußte zur Reduktion das Rohprodukt verwendet werden. Die besten Resultate wurden bei der Verwendung von Natrium und Amylalkohol erzielt. 30 g des rohen Nitrils wurden mit 1700 g Amylalkohol zum Sieden erhitzt und 190 g, d. i. ungefähr die vierfache berechnete Menge Natrium in Stücken möglichst schnell eingetragen. Der entweichende Wasserstoff wurde, um etwa flüchtiges Amin nicht zu verlieren, durch verdünnte Salzsäure hindurchgeleitet, doch konnte in derselben nur Chlorammon nachgewiesen werden. Nach beendeter Reduktion wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und solange im Wasserdampfstrom destilliert, als die übergehende Flüssigkeit noch merklich alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockene eingedampft und die Chlorhydrate mit starker wässriger Kalilauge zersetzt. Dabei scheidet sich der Diaminoalkohol als braune Flüssigkeit aus; er wurde in Äther aufgenommen, mit festem Ätzkali gut getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers unter Atmosphärendruck fraktioniert. Ein scharfer Siedepunkt wurde nicht beobachtet; die Hauptmenge geht zwischen 255 und 270° über.

Das Destillat ist farblos und besitzt einen eigentümlichen fauligen Amingeruch. Es wurde in Wasser aufgenommen und mit heiß gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte das feinpulverige Pikrat den Zersetzungspunkt 272° (Substanz bei zirka 260° eingesenkt).

0.1675 g Substanz gaben 29.8 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff (21°, 750 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}ON_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$
N .....	19.88	19.45

Die Ausbeute an reinem Pikrat betrug nur 0.6 g. Es wurde deshalb die Reduktion noch in Äthylalkohol mit Natrium, in salzsaurer Lösung mit Zinn, mit Zink und mit Natriumamalgam, auch elektrolytisch in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden versucht, doch waren die Resultate noch unbefriedigender.



## Notiz über antike Glasspiegel

von

**F. W. Dafert und R. Miklauz.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1910.)

Daß die Alten neben geschliffenen Metallspiegeln auch Glasspiegel gekannt haben, weiß man seit kurzem aus dem umfassenden Werke von Kisa,<sup>1</sup> das einige wenige, aber verhältnismäßig guterhaltene Exemplare erwähnt, worunter auffallenderweise auch solche aus römischen Standlagern. Man darf aus diesen Funden wohl schließen, daß die Glasspiegel eine weit größere Verbreitung gehabt haben, als man ursprünglich annehmen würde.

Wenig Beachtung fand bisher die Technik der Herstellung dieser Spiegel. Das am reichsten ausgestattete Exemplar stammt von der Saalburg<sup>2</sup> und wird als »ein rechteckiges, 4 *cm* breites und 7 *cm* langes Stück, wie es scheint, gegossenes, farbloses Glas mit Facettenschliff an den Rändern und abgeschliffener Oberfläche« beschrieben, das mit einer feinen, durch einen Überzug von rotem Lack geschützten Goldfolie unterlegt ist. Andere kleine Taschenspiegel sollen aus farblos-durchsichtigem Glas mit einem Zinn- oder Bleibelag bestehen,<sup>3</sup> nähere Angaben fehlen jedoch. Bei dem hohen Interesse, das die Erzeugnisse der antiken Kultur und vor allem die Reste des römischen Gewerbefleißes in jedem Gebildeten auslösen, sind wir mit Freuden der Einladung des Herrn Prof. Dr. Eduard Nowotny gefolgt, einen kleinen, etwa dem 2. oder 3. Jahrhundert n. Chr. angehörigen, vor kurzem in dem Grabe Nr. 828 des großen römischen Gräberfeldes an der Wiener Straße in

<sup>1</sup> Anton Kisa, Das Glas im Altertume. Leipzig, 1908, p. 355 ff.

<sup>2</sup> Bonner Jahrb., 85, p. 156 (nach Kisa).

<sup>3</sup> Anton Kisa, A. a. O., p. 361.

Laibach gefundenen Handspiegel einer genaueren chemischen Untersuchung zu unterziehen. Bezüglich der archäologischen Einzelheiten sei auf die einschlägige, an anderer Stelle veröffentlichte Arbeit des Genannten<sup>1</sup> verwiesen.

Der mit anhaftender Erde bedeckte Spiegel bestand aus einem einfach, aber, nebenbei bemerkt, geschmackvoll verzierten, gezackten, 3·5 bis 4 mm dicken Bleiring von 73 mm größtem Durchmesser und 46 mm lichter Weite. Das kreisförmige Innere barg eine größtenteils in der ursprünglichen Form erhaltene, stellenweise zersprungene, dünne, nach Art eines Uhrglases sanft gewölbte, farblose Glaskalotte mit einem Untergrund, dessen Farbe alle Übergänge von gelb nach rot aufwies. An den bloßliegenden Stellen kommt ein schmutzig-weißer Untergrund zum Vorschein. Nach vorsichtiger Reinigung ließen sich an der Unterseite des Glases noch vereinzelte, etwa hirse- bis gerstenkorngroße, unversehrte Fragmente des ursprünglichen Spiegelbelages nachweisen. Die Ränder des Spiegelglases waren, wie dies bei den echten Butzenscheiben des Mittelalters der Fall ist, ausgezackt; die Formung erfolgte also vermutlich durch vorsichtiges Ausbrechen kleiner Stücke. Auf dem eigentlichen Spiegel liegt eine in der Mitte mit einer breiten, —förmigen Öse ausgestattete, gleichfalls schwach konvexe, 1·8 mm dicke Schutzplatte aus Blei, die, den Falz des Rahmens überragend, an einigen Stellen auf diesen übergreift oder mit ihm durch aufgesetzte Klümpchen verschmolzen ist und ihrerseits dem Spiegel als Stütze dient.

Die Aufgabe, die wir uns stellten, war die Ermittlung der Natur der Stoffe, die der römische Handwerker benützte, und, wenn möglich, die Gewinnung einiger Anhaltspunkte zur Lösung der Frage, wie er solche Spiegel angefertigt haben mag. Die Kostbarkeit des Untersuchungsgegenstandes zwang zur größten Sparsamkeit; wir arbeiteten daher hauptsächlich mikroskopisch und mikrochemisch. Da uns Vergleichsmaterial von anderen Orten leider nicht zur Verfügung stand, beziehen sich unsere Schlußfolgerungen naturgemäß nur auf den konkreten Fall.

<sup>1</sup> Jahreshefte des Österr. Archäolog. Instituts, XIII, 1.

Was das Material des Rahmens und des Rückenteils betrifft, erwies es sich als Blei, das infolge des jahrhundertelangen Liegens in der Erde unter dem Einflusse des kohlen-säurehaltigen Wassers oberflächlich in eine sehr harte und daher zugleich schützende Schichte von basischem Bleicarbonat umgewandelt worden ist. Angesichts des Umstandes, daß die Beschaffenheit des von den Römern verwendeten Bleies bereits wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat und daß die quantitative Analyse die teilweise Zerstörung des Spiegels zur Voraussetzung gehabt hätte, wurde von einer Prüfung in dieser Richtung abgesehen.

Das gleiche gilt von der chemischen Zusammensetzung des Glases, das nach Art vieler alten Flüsse stark irisierte. Seine Dicke wurde an verschiedenen Scherben mit Hilfe eines Deckglastasters gemessen und betrug 0·225, 0·210, 0·275, 0·295 und 0·300 *mm*, also durchschnittlich 0·261 *mm*. Es liegt somit ein ziemlich gleichmäßiges, dünnes, offenbar geblasenes Glas<sup>1</sup> vor, das ohne Anbringung einer entsprechenden Unterlage kaum die für den praktischen Gebrauch des Spiegels unerläßliche Widerstandsfähigkeit besessen hätte.

Woraus besteht nun der eigentliche Belag? Ein Querschnitt durch den Spiegel zeigt unter dem Mikroskop, daß folgende Schichten hinter dem Glase liegen:

1. Zunächst eine gelbe, sehr dünne Masse vom Aussehen eines Überzuges aus altem Harz; neben stellenweisen Trübungen sind zahlreiche Sprünge oft in netzartiger Anordnung wahrnehmbar.

2. Darüber befinden sich die unversehrten Reste der Metallfolie oder eine Schichte des aus ihr entstandenen hellzinnroten Umwandlungsproduktes in der Dicke von 0·03 bis 0·049 *mm* und schließlich

3. eine 0·279 bis 0·361 *mm* starke, schmutzigweiße Schichte, auf die, nicht anliegend, der bleierne Rückenteil folgt.

Bei der mikrochemischen Untersuchung erwies sich die Schicht Nr. 1 als hitzempfindlich. Beim Erwärmen trat eine allerdings rasch wieder vorübergehende, stellenweise aber sehr deutliche Bräunung ein. Im Rückstand war Blei nachweisbar.

<sup>1</sup> Anton Kisa, A. a. O., p. 9.



Dieser Befund im Verein mit den äußeren Eigenschaften der Substanz läßt kaum eine andere Deutung zu, als die auf Bleiresinat, trotzdem ein direkter Nachweis von Harz, was übrigens nicht wunderlich ist, mißlang.

Die metallischen Reste der zweiten Schichte, also die eigentliche Spiegelfolie, lösten sich in Salpetersäure ohne jeden Rückstand auf, waren also frei von Zinn. Die wässrige Lösung des von der überschüssigen Säure durch Abdampfen befreiten Rückstandes lieferte mit Kaliumbichromat, mit Schwefelsäure und mit Jodkalium die typische mikrochemische Reaktion des Bleies. Andere Metalle ließen sich nicht nachweisen. Das Umwandlungsprodukt ergab die Reaktionen des roten Bleioxyds ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

Die letzte weiße Schichte besteht aus basischem Bleicarbonat.

Daraus folgt, daß dieser römische Spiegel durch Aufkleben einer Bleifolie auf dünnes Glas hergestellt worden ist. Als Klebemittel diene vermutlich irgendein Balsam, der verharzte und sich im Laufe der Jahrhunderte mit der Bleifolie chemisch verband, wobei das Blei zum größten Teil in Mennige überging. Die Umsetzung von Blei in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  hat schon v. Bonsdorff<sup>1</sup> erwähnt: »Außer dem Suboxyd, Oxyhydrat und Hydrocarbonat entsteht aber noch ein viertes Produkt durch die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei, rotes Superoxyd,<sup>2</sup> doch erfordert seine Bildung viel längere Zeit«. Daß das Blei des Rahmens und Rückenteils in das basische Carbonat, das der Folie aber in rotes Bleioxyd überging, kann möglicherweise mit der Gegenwart des Harzes zusammenhängen.

Was die von uns als »dritte Schicht« bezeichnete Lage zwischen der Folie und dem Rückenteil ursprünglich gewesen sein mag, wagen wir nicht zu entscheiden.

Vielleicht findet sich ein oder das andere Museum veranlaßt, uns seine Stücke zur Ergänzung dieser Studien leihweise anzuvertrauen.

---

<sup>1</sup> Jahrb. der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggen-dorff und Wöhler. Braunschweig, 1842, I. Bd., p. 84.

<sup>2</sup> Gemeint ist  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

---



# Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte

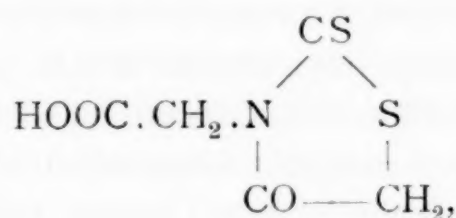
(X. Mitteilung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen,<sup>1</sup> daß Glykokoll sich in Gegenwart von Alkali mit Schwefelkohlenstoff zu einem Dithiocarbamat vereinigt, welches mit Chloressigsäure-äthylester leicht zu einem Rhodanin umgesetzt werden kann, geradeso wie dies für eine größere Anzahl von aliphatischen und aromatischen Aminen bereits bekannt ist. Man erhält auf diese Weise einen als Rhodaninessigsäure zu bezeichnenden Körper



der geradeso wie alle anderen bisher bekannten Rhodanine<sup>2</sup> unter passenden Bedingungen mit Aldehyden zu Kondensationsprodukten zusammentritt, von welchen jene mit Benzaldehyd, *m*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt worden sind.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 413.

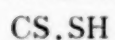
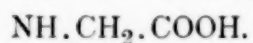
<sup>2</sup> Nachdem auf meinen Vorschlag hin, die Rhodaninsäuren besser als Rhodanine zu bezeichnen, bereits von anderer Seite (B. Holmberg, Journal für praktische Chemie [2], 79, 253) diese Bezeichnung eingeführt worden ist, will ich mich derselben auch im folgenden bedienen.

Die Rhodaninessigsäure wurde gleichzeitig und unabhängig von mir von H. Körner<sup>1</sup> erhalten; unsere Angaben differieren nur in dem Punkte, daß Körner die Säure für die offene Kette hält:



während ich den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser als Krystallwasser auffaßte. Ich wurde zu dieser Ansicht geführt durch die Tatsache, daß 1 Molekül Wasser bereits beim Liegen im Exsikkator weggeht und sich andererseits die Säure beim Titrieren zunächst wie eine einbasische Säure verhält und erst bei längerer Einwirkung des Alkali, wie Körner gefunden hatte, unter Aufspaltung des Ringes in die zweibasische Säure mit offener Kette übergeht. Doch ist dieser Unterschied von keinem Belang.

#### Dithiocarbamiinessigsäure.



Zur Darstellung der dithiocarbamiinessigsauren Salze wurden bisher von mir und Körner Barythydrat oder Kalihydrat benützt und so die betreffenden Salze in wässriger Lösung erhalten. Wird aber statt dieser Basen Ammoniak verwendet, so gelingt es, das Ammonsalz in gut krystallisiertem Zustande zu isolieren. Es werden zu diesem Zwecke 10 g Glykokoll, 10·2 g Schwefelkohlenstoff und 4·6 g Ammoniak in Form seiner alkoholischen Lösung nebst 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gemischt und die Flüssigkeit einige Zeit auf der Maschine geschüttelt. Beim ruhigen Stehen oder auf Zugabe von weiteren Alkoholmengen scheiden sich feine Nadelchen der neuen Verbindung ab, mitunter bei recht langsamem Ausscheiden wurden auch große Büschel von zentimeterlangen Prismen erhalten. Es ist nicht unbedingt notwendig, alkoholisches Ammoniak zu verwenden, man kann auch wässriges dazu nehmen, nur muß dann der Alkohol entsprechend vermehrt werden. Abgesaugt und mit etwas

---

<sup>1</sup> Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch., 41, 1901.

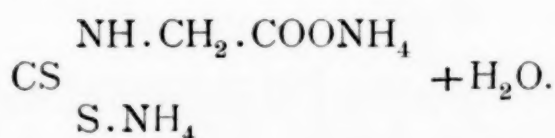
Alkohol und Äther gewaschen, stellt das dithiocarbaminsäure Ammoniak weiße Krystallnadeln oder ein grob krystallinisches Pulver dar; die Substanz ist, wie aus der Darstellung hervorgeht, in Alkohol und Äther unlöslich, löst sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion. Der Körper ist verhältnismäßig beständig und hält sich mindestens einige Tage unzersetzt. Im Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz bei 110° unter starker Gasentwicklung. Die Ausbeute ist meist eine sehr gute; sie betrug in einem Falle zirka 80% der Theorie, wobei aus den Mutterlaugen durch Zusatz von Alkohol und Äther oft noch weitere Mengen erhalten werden können.

### Analyse:

Zur Analyse wurde an der Luft oder kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet.

- I. 0·2605 g Substanz gaben 0·1705 g CO<sub>2</sub> und 0·150 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0465 g C und 0·01679 g H.
- II. 0·2366 g Substanz gaben 0·1549 g CO<sub>2</sub> und 0·1372 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·04224 g C und 0·0154 g H.
- III. 0·1831 g Substanz gaben 0·4195 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·05764 g S.
- IV. 0·2218 g Substanz gaben 41·2 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 16° und 727·5 mm Barometerdruck, entsprechend 0·04569 g N.

Diese Zahlen führen zu der Formel eines dithiocarbaminsäuren Ammoniums mit einem Molekül Krystallwasser; leider konnte letzteres nicht bestimmt werden, da sich die Substanz schon beim schwachen Erwärmen (50 bis 60°) zu zersetzen beginnt:



In 100 Teilen:

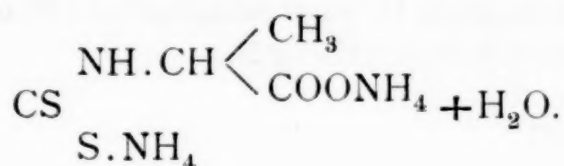
	Berechnet für <u>C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C .....	17·71	17·85	17·85	—	—
H .....	6·45	6·45	6·51	—	—
N .....	20·68	—	—	—	20·58
S .....	31·55	—	—	31·48	—





Zeit auf der Maschine und fügt zur Abscheidung des Salzes Alkohol hinzu. Das mitunter in zentimeterlangen Nadeln sich ausscheidende  $\alpha$ -dithiocarbaminpropionsaure Ammonium ist in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 128 bis 129°; dabei tritt Zersetzung unter starker Gasentwicklung ein.

Zur Analyse wurde der Körper mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Auch hier führt die Analyse zur Formel eines krystallwasserhaltigen Salzes:



#### Analyse:

- I. 0·2194 g Substanz gaben 0·1785 g CO<sub>2</sub> und 0·1425 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0487 g C und 0·159 g H.
- II. 0·1088 g Substanz gaben 18·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 14° und 735 mm Barometerdruck, entsprechend 0·02116 g N.
- III. 0·2815 g Substanz gaben 0·6081 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·08355 g S.
- IV. 0·2781 g Substanz gaben 49·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20·5° und 726 mm Barometerdruck, entsprechend 0·05384 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>4</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C .....	22·09	22·19	—	—	—
H .....	6·96	7·24	—	—	—
N .....	19·34	—	19·45	—	19·36
S .....	29·52	—	—	29·67	—

Die Rhodaninpropionsäure läßt sich leicht durch Umsetzen des mit Hilfe von Baryt oder Ätzkali erhaltenen Carbamats mit Chloressigsäureester in alkoholischer Lösung erhalten; man destilliert nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbade den Alkohol ab, engt ein, versetzt zum Freimachen der Rhodaninsäure mit Salz- oder Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus. Beim Verdampfen des letzteren bleibt die Säure als dickes, gelbes Öl zurück, das selbst nach längerem Stehen nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Als aber einmal der Versuch mit dem mittlerweile aufgefundenen reinen

Ammoniumcarbamat wiederholt wurde, erstarrte der dickflüssige Ätherrückstand zu warzigen Krystallen, die abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert werden konnten. Der Schmelzpunkt lag bei 147°. Zur Analyse wurde die Säure bei 80° getrocknet.

#### Analyse:

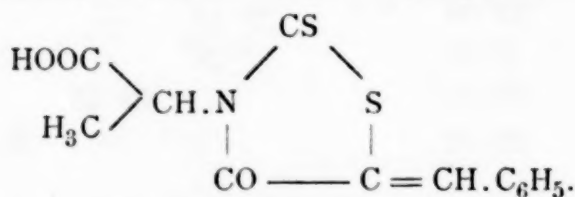
- I. 0·2112 g Substanz gaben 0·2714 g CO<sub>2</sub> und 0·0696 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·074 g C und 0·00779 g H.
- II. 0·2598 g Substanz gaben 15·8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 17° und 722 mm Barometerdruck, entsprechend 0·01732 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
C .....	35·09	35·04	—
H .....	3·44	3·69	—
N .....	6·83	—	6·67

Die Rhodaninpropionsäure ist in Wasser nur wenig mit deutlich saurer Reaktion löslich, leicht löst sie sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther.

#### β-Benzyliden-α-Rhodaninpropionsäure.



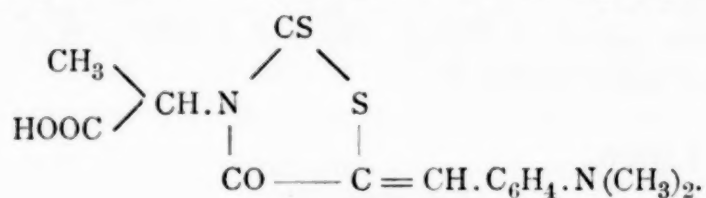
Zur Darstellung dieser Verbindung wurde der schon oft betretene Weg des Erhitzens der Komponenten in Eisessiglösung gewählt. Durch Aufnehmen in Äther und Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus Alkohol wurde die Substanz in Gestalt hellgelber Warzen oder Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 191°. Die Substanz zeigt die Löslichkeitsverhältnisse der anderen Rhodanin-Aldehydkondensationsprodukte und ist auch in Wasser etwas löslich. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

## Analyse:

- I. 0·2267 g Substanz gaben 0·4426 g CO<sub>2</sub> und 0·0812 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1207 g C und 0·009 g H.  
 II. 0·2128 g Substanz gaben 0·3408 g Ba SO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0468 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
C .....	53·20	53·24	—
H .....	3·78	3·98	—
S .....	21·87	—	22·00

 $\beta$ -Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure.

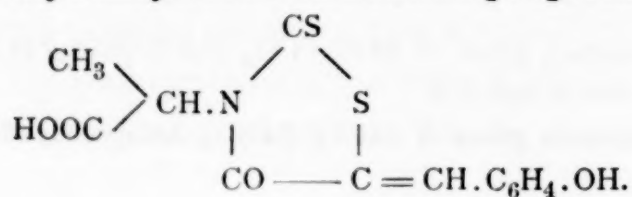
Die Verbindung wird durch Kondensation der Rhodaninsäure mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt und bildet undeutliche Nadelchen oder dunkelrotbraune Krusten, welche in Alkohol und Äther ziemlich leicht mit der Farbe einer gesättigten Chromsäurelösung löslich sind; die Krystalle schmelzen bei 210 bis 220°. Der Körper ist ein ausgesprochener Farbstoff, der die Haut, wie Schafwolle und Seide prächtig orangerot färbt, doch sind die Färbungen nicht besonders lichteht.

## Analyse:

0·210 g Substanz gaben 0·4127 g CO<sub>2</sub> und 0·092 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1125 g C und 0·01029 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	53·53	53·59
H .....	4·80	4·90

**$\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure.**

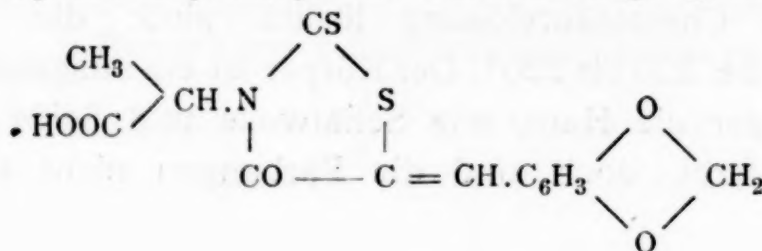
Der Körper wurde aus *p*-Oxybenzaldehyd und Rhodaninpropionsäure in Gestalt feiner, auch in heißem Wasser etwas löslicher Nadeln oder Krusten von lichtchromgelber Farbe erhalten, welche bei 190° sinterten und bei 205 bis 210° schmolzen unter Bildung eines rötlichen Sublimats. In den organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung mit Ausnahme des Petroläthers meist ziemlich leicht löslich.

**Analyse:**

0·228 g Substanz gaben 0·4233 g CO<sub>2</sub> und 0·0798 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1154 g C und 0·0089 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NS <sub>2</sub>	Gefunden
C .....	50·45	50·61
H .....	3·78	3·92

 **$\beta$ -Methylendioxybenzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure.**

Dieser durch Kondensation der Rhodaninpropionsäure und Piperonal in eisessigsaurer Lösung erhaltene Körper bildet, aus Äther oder Alkohol krystallisiert, orangegelbe Warzen oder ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 197 bis 199° und den Löslichkeitsverhältnissen anderer Kondensationsprodukte.

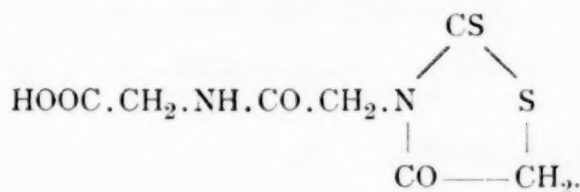
**Analyse:**

0·166 g Substanz gaben 0·3348 g CO<sub>2</sub> und 0·0612 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0913 g C und 0·0068 g H.



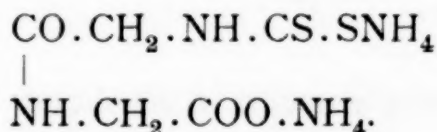
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_5NS_2$	Gefunden
C .....	54.86	55.00
H .....	3.96	4.09

**Rhodaninglycylglycin.**

Es war nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob sich die Peptide in gleicher Weise wie die einfachen Aminosäuren bei der Reaktion, die zur Bildung von Rhodaninen führt, verhalten. Der Versuch wurde mit Glycylglycin, als dem am leichtesten zugänglichen Dipeptid, ausgeführt.

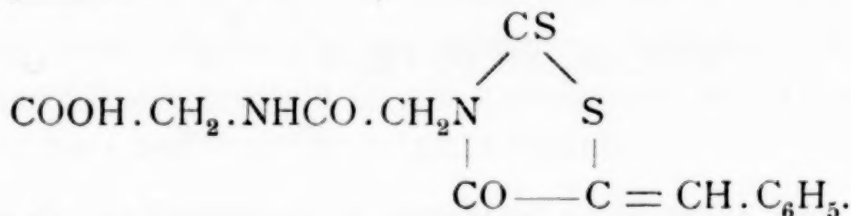
Wird das Chlorhydrat des Glycylglycins in wässriger Lösung mit der berechneten Menge (3 Moleküle) Ammoniak in alkoholischer Lösung unter guter Kühlung vorsichtig vermischt und die einem Molekül entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff zugesetzt und das Gemisch eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit geschüttelt, so bildet sich zunächst offenbar das entsprechende Dithiocarbamat:



Dieses wurde, ohne einen weiteren Versuch zu seiner Isolierung, direkt mit Chloressigester versetzt, die Flüssigkeit einige Zeit am Rückflußkühler erwärmt, dann bei etwa 50° eingeeengt, die abgekühlte Flüssigkeit mit Säure angesäuert und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Die rotgelbe Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren einen honiggelben Syrup, der ohne weitere Reinigung mit Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung zu dem Kondensationsprodukt umgesetzt wurde. Nach entsprechender Reinigung wurde dieses, welches man, obwohl

nicht ganz zutreffend, Benzyliden-Rhodaninglycylglycin benennen kann, in Gestalt grünlichgelber Schuppen oder Nadeln erhalten. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei  $190^{\circ}$ , nachdem sie schon bei  $180^{\circ}$  zu sintern beginnt. Die Ausbeute war hier allerdings sehr gering, offenbar wird das leicht veränderliche Glycylglycin zum großen Teil in anderer Weise umgesetzt.

Die Analyse führte zur Formel eines  $\beta$ -Benzylidenrhodaninglycylglycins:



Analyse:

- I.  $0.1764 \text{ g}$  Substanz gaben  $0.3219 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.0603 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend  $0.08778 \text{ g}$  C und  $0.00675 \text{ g}$  H.  
 II.  $0.133 \text{ g}$  Substanz gaben  $10 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und  $725 \text{ mm}$  Barometerdruck, entsprechend  $0.01095 \text{ g}$  N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C .....	49.96	49.76	—
H .....	3.60	3.83	—
N .....	7.91	—	8.16

Weitere Versuche wurden in ähnlicher Weise mit Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, synthetischem inaktiven und optisch-aktiven Leucin, welches letztere ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Fr. Pregl in Graz verdanke, ausgeführt, leider mit negativem Ergebnis. In allen Fällen wurden zunächst die entsprechenden Rhodanine, die aber nur unkrystallisierbare Syrupe bildeten, erhalten. Desgleichen waren die Kondensationsprodukte mit den verschiedensten Aldehyden nicht zum Krystallisieren zu bringen und da auch andere Reinigungsmethoden, wie Destillation im Vakuum, versagten, mußte von einer Analyse der Verbindungen Abstand genommen

werden. Aus den Eigenschaften der erhaltenen Produkte geht aber mit Sicherheit hervor, daß sich die aufgeführten Aminosäuren nicht anders verhalten wie ihre niederen Homologen, das Glykokoll und Alanin. So waren die Aldehydkondensationsprodukte mit den meisten Aldehyden gelbe, dicke Syrupe von mehr oder minder ausgesprochenem Tinktionsvermögen und besonders die Produkte mit Dimethylaminobenzaldehyd waren dunkle, syrupartige Flüssigkeiten, welche, wie z. B. beim Leucin, zu einer harzartigen Masse eintrockneten, welche prächtige, grüne Oberflächenfarben aufwies, wie viele Anilinfarben.

---





## Notiz über Benzoyl-euxanthon

von

**Ernst Zerner.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Gelegentlich einer Durchsicht der Literatur über das Euxanthon fand ich die höchst merkwürdige Angabe, daß Graebe und Ebrard<sup>1</sup> das von ihnen dargestellte und analysierte Dibenzoyl-euxanthon als gelb bis braun bezeichnen. Wenn auch von vornherein wahrscheinlich war, daß diese Angabe auf einem Irrtum beruhe — der umso erklärlicher war, als damals die klassischen Arbeiten Herzig's über Quercetin noch nicht erschienen waren —, so war doch die Bezeichnung gelb bis braun auffallend; denn das Dimethyl- und Diäthyleuxanthon beschreiben Graebe und Ebrard als blaßgelb, beziehungsweise farblos bis blaßgelb. Da im Falle der Richtigkeit der braunen Farbe des Benzoyl-euxanthons sich weitgehende und interessante Schlüsse daraus hätten ziehen lassen, so schien es in Anbetracht der geringen Mühe und mit Rücksicht darauf, daß sich seitdem niemand mit dem Benzoyl-euxanthon beschäftigt hat, wohl der Mühe wert, die Angaben Graebe's und Ebrard's nachzuprüfen.

Benzoyliert man das Euxanthon nach Schotten-Baumann (1 Mol Euxanthon, 14 Mol Kalilauge und 10 Mol Benzoylchlorid), so tritt beim Schütteln heftige Erwärmung ein, die durch Eiskühlung zu mäßigen ist. Es scheidet sich sehr bald ein körniger, hellbrauner Niederschlag aus und die Reaktion scheint nach zirka halbstündiger Dauer beendet. Nach zweitägigem Stehen ist der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Der Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 15, 1678 (1882).

verdünnter Kalilösung, dann mit Wasser gewaschen und aus Essigester fraktioniert krystallisiert. Dabei erhält man zwei Substanzen, von denen sich die schwerer lösliche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther als weiß, die leichter lösliche als schön gelb erweist. Erstere zeigt den (korr.) Schmelzpunkt 221 bis 222°, ist in Essigester schwer, in Pyridin und Anilin leicht löslich und zweifellos identisch mit dem von Graebe und Ebrard beschriebenen Produkt, also Dibenzoyleuxanthon.<sup>1</sup>

0.2003 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.5423 g Kohlensäure und 0.0674 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6O_2 (OCOC_6H_5)_2$
C.....	73.84	74.31
H.....	3.74	3.67

Die zweite Substanz zeigt nach wiederholtem Umkrystallisieren den (korr.) Schmelzpunkt 156 bis 159° und ist in den genannten Solventien, speziell in Essigester, wesentlich leichter löslich als das Dibenzoyleuxanthon. Die Trennung beider Körper kann übrigens auch durch Alkohol erzielt werden, in welchem das Dibenzoylprodukt nahezu unlöslich ist. Wie die Analyse zeigt, ist der Körper Monobenzoyleuxanthon. Das Benzoyl nimmt die Stellung 7 ein, da mit Rücksicht auf die gelbe Farbe die der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxylgruppe unsubstituiert geblieben sein muß.

0.1998 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.5300 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7O_3 (OCOC_6H_5)$
C.....	72.35	72.29
H.....	3.71	3.62

Während bei der alkalischen Benzoylierung das Monobenzoylderivat zu etwa 10% entsteht, erhielt ich bei der nach Graebe und Ebrard ausgeführten sauren Benzoylierung nahezu ausschließlich Dibenzoyleuxanthon.

<sup>1</sup> Graebe und Ebrard geben als Schmelzpunkt des Dibenzoyleuxanthons 214° an.

# Über Galloflavin.

## VI. Mitteilung: Über Laktonfarbstoffe

von

J. Herzig,

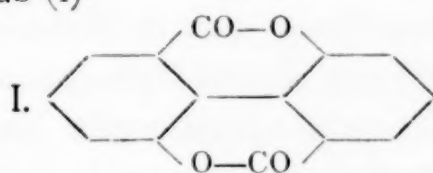
k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1910.)

Die in den ersten Stadien der Untersuchung, allerdings auf rein äußerliche Momente gestützt, vorausgesetzten nahen Beziehungen zwischen Gallo- und Resoflavin haben sich als nicht vorhanden erwiesen.

Das Resoflavin konnte in die Reihe der Derivate des Biphenylbimethylolids (I)



und so in Relation zur Ellagsäure und Flavellagsäure gebracht werden, während bei dem Galloflavin der vollkommenen Aufklärung sich große Schwierigkeiten entgegengestellt haben, deren Überwindung bisher nicht ganz gelingen wollte. Jedenfalls aber gehört das Galloflavin in eine ganz andere Körperklasse und es ist immerhin auch hier ein Fortschritt zu verzeichnen insofern, als eine gut fundierte Formel für das Galloflavin aufgestellt wurde und sich weiterhin mit großer Wahrscheinlichkeit ein Zusammenhang zwischen Galloflavin und Purpurogallin ergeben hat.

Damit ist ein gewisser Abschluß der Untersuchungen gegeben und nachdem seit meiner letzten Publikation über

diesen Gegenstand einige Jahre verstrichen sind, will ich die bisherigen, nicht uninteressanten Resultate den Fachgenossen unterbreiten.

Wie von Herzig und Tscherne<sup>1</sup> bereits nachgewiesen, läßt sich das Galloflavin mit Diazomethan vollkommen und glatt methylieren. Später ist diese Eigenschaft auch beim Reso-flavin<sup>1</sup> und bei der Flavellagsäure,<sup>2</sup> sowie von Goldschmiedt<sup>3</sup> bei der Ellagsäure konstatiert worden.

Letztere Derivate des Biphenylbimethylolids lassen sich in der Form der vollkommen methylierten Verbindungen durch weiteres Behandeln mit Kali und Dimethylsulfat oder Jodmethyl unter Aufspaltung der beiden Laktonbindungen in die entsprechenden, schön krystallisierenden Methylätherester umwandeln und liegen darüber die Studien von Herzig und Tscherne,<sup>4</sup> Herzig und Polak,<sup>4</sup> Herzig und Epstein<sup>4</sup> vor. Beim vollkommen methylierten Galloflavin konnte auf diesem Wege trotz verschiedener, variierten Versuchsbedingungen kein brauchbares Produkt erhalten werden. Es entstehen vielmehr schmierige, nicht destillable Verbindungen, deren Charakterisierung bisher nicht möglich war.

Ein weiterer Unterschied ergibt sich bei der Behandlung mit Ätzkali allein. Die Methyloderivate aus der Reihe des Biphenylbimethylolids lösen sich in Kali und lassen sich beim Ansäuern in der Wärme quantitativ wieder gewinnen. Das Methylogalloflavin, in Kali gelöst, gibt beim Ansäuern einen Körper, der vom Methylogalloflavin verschieden ist. Da die entstehende Verbindung weniger Methoxyl enthält als das Ausgangsmaterial, Methylogalloflavin, so könnte man daran denken, daß nur eine Verseifung stattgefunden hat, aber durch Methylierung dieses jedenfalls durch teilweise Verseifung gewonnenen Stoffes entsteht eine vom Methylogalloflavin verschiedene Verbindung.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 603 (1904).

<sup>2</sup> Ann. d. Chemie, 351, 24; Festschrift, Ad. Lieben, p. 150.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 1139 (1905).

<sup>4</sup> Ann. d. Chemie, 351, 24; Festschrift, Ad. Lieben, p. 150; Monatshefte für Chemie, 29, 263, 281 u. 661 (1908).



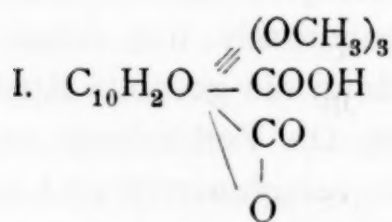
Das Verseifungsprodukt und das daraus durch Methylierung entstehende Derivat konnten in bezug auf ihre Zusammensetzung und Molekulargröße genau charakterisiert werden und lieferten außerdem noch einen Behelf zur Bestimmung der Formel des Methylogalloflavins selbst. Die durch Behandlung des Verseifungsproduktes mit Diazomethan erhaltene Verbindung liefert nämlich bei der Analyse dieselben Werte wie das Methylogalloflavin und muß demgemäß dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Molekulargröße besitzen unter der nicht unwahrscheinlichen Voraussetzung, daß bei der Behandlung mit Kali das Skelett erhalten bleibt und nur eine Verseifung und eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.

Es wird sich nunmehr empfehlen, eine vorläufige Nomenklatur einzuführen und wir wollen daher das Verseifungsprodukt  $C_{12}H_3O_5(OCH_3)_3$  als Trimethyloisogalloflavin bezeichnen, während sein Äther dessen Tetramethylderivat  $C_{12}H_2O_4(OCH_3)_4$  wäre. Methylogalloflavin müßte nach dem oben Gesagten eine Tetramethyloverbindung  $C_{12}H_2O_4(OCH_3)_4$  sein und Galloflavin selbst die Formel  $C_{12}H_2O_4(OH)_4$  besitzen. Es sei nun gleich hinzugefügt, daß auch die Analyse des Acetylogalloflavins Werte liefert, welche mit der Formel  $C_{12}H_2O_4(OC_2H_3O)_4$  übereinstimmen.

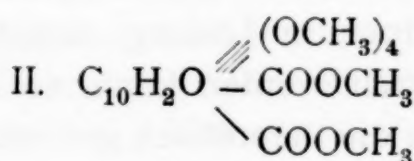
Es soll nun aber auch eine schwache Seite dieser Argumentation betont werden. Der Übergang des Tetramethylogalloflavins in das Trimethyloisogalloflavin geht keineswegs quantitativ vor sich. Trotzdem die Versuchsbedingungen sehr variiert wurden, ist die Ausbeute nie besser als 45·5% gewesen. Nach dem Ausfällen des Trimethyloisogalloflavins bleibt ein Körper in Lösung, welcher quantitativ mit Äther ausgeschüttelt werden kann, so daß dann die gesamte Ausbeute beinahe die theoretisch geforderte ist. Die Verbindung ist aber syrupös, scheint sich sehr leicht zu verschmieren und konnte bisher weder als solche, noch in Form von Derivaten in eine praktikable Form gebracht werden. Trotz dieser schlechten Ausbeute möchte ich aber doch meiner Meinung dahin Ausdruck geben, daß hier nur eine Verseifung und Isomerisation vorliegt, und zwar ist für mich, von der inneren Unwahrscheinlichkeit einer anderen Annahme abgesehen, hauptsächlich

folgender positive Umstand maßgebend. Der Umwandlung des Tetramethyloisogalloflavins in Trimethyloisogalloflavin durch Verseifung stellen sich nämlich ganz dieselben Schwierigkeiten entgegen wie der Herstellung der letzteren Substanz aus Tetramethylogalloflavin. Auch hier war im besten Fall die Ausbeute nicht größer als 42% und es tritt auch hier ein syrupöses Nebenprodukt auf, so daß man daran denken muß, das Entstehen dieser nicht krystallinischen Verbindung bei der Verseifung des Tetramethylogalloflavins auf Rechnung einer weiteren Veränderung des bereits entstandenen Trimethyloisogalloflavins zu setzen.

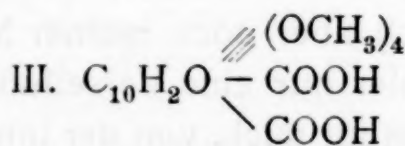
Trimethyloisogalloflavin  $C_{12}H_3O_5(OCH_3)_3$  ist eine ausgesprochene Säure. Es läßt sich in herkömmlicher Weise zu Tetramethyloisogalloflavin  $C_{12}H_2O_4(OCH_3)_4$  verestern und spaltet bei der Temperatur des Schmelzpunktes Kohlensäure ab unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_3O_3(OCH_3)_3$ . Die Formel  $C_{12}H_3O_5(OCH_3)_3$  ist also aufzulösen in  $C_{11}H_2O_3 \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown (OCH_3)_3 \end{smallmatrix}$ . Es ist aber in dieser Verbindung auch eine Laktonbindung nachweisbar, indem zum Unterschied vom Tetramethylogalloflavin hier die Aufspaltung mit Kali und Jodmethyl oder Dimethylsulfat ganz glatt und quantitativ unter Bildung einer schönen krystallinischen Substanz verläuft. Aus der Verbindung  $C_{11}H_2O_3(OCH_3)_3 COOH$  entsteht der Ätherester  $C_{10}H_2O(OCH_3)_4(COOCH_3)_2$ , welcher sich leicht und quantitativ durch Verseifung in die Äthersäure  $C_{10}H_2O(OCH_3)_4(COOH)_2$  umwandeln läßt. Wir haben demnach folgende Reihe:



Trimethyloisogalloflavin

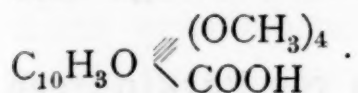


Methylätherester



Methyläthersäure

Auch in der Methyläthersäure III ist eine leicht abspaltbare Carboxylgruppe noch nachweisbar. Bei der Schmelztemperatur tritt starkes Schäumen ein und es entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure eine Säure von der Zusammensetzung



Wie man sieht, ist bei den Isoderivaten des Galloflavins nur die Funktion eines Sauerstoffatoms nicht aufgeklärt und man gelangt, je nachdem man dasselbe als Hydroxyl- oder als bivalenten Carbonylsauerstoff annimmt zum Stammkohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ . Es erübrigt also noch die Klarstellung der Funktionen dieses Sauerstoffatoms, die Ermittlung der Konstitution des Komplexes mit  $\text{C}_{10}$  und die Aufklärung der Relation der Isoderivate zum Galloflavin selbst.

Was nun die beiden letzten Probleme betrifft, so finden sie sich augenscheinlich auch bei einem anderen, durch Oxydation des Pyrogallols entstehenden Körper, dem Purpurogallin, vor. Dieser Körper ist schon ziemlich lange bekannt und bei sehr vielen Oxydationsvorgängen aus Pyrogallol erhalten worden. Die Kenntnis dieser Verbindung ist in letzter Zeit sehr bedeutend durch die Untersuchungen von A. G. Perkin<sup>1</sup> und seinen Mitarbeitern gefördert worden. Diesem Forscher verdanken wir auch die gut fundierte Formel des Purpurogallins,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$ , beziehungsweise  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}(\text{OH})_4$ . Perkin hat beim Purpurogallin mit alkoholischem Kali eine Isomerisation beobachtet, welche ganz der oben beim Galloflavin beschriebenen an die Seite zu stellen ist, insofern als er in den isomeren Derivaten die Anwesenheit einer Carboxylgruppe annehmen zu müssen glaubt. Wir gelangen also wieder bei den isomerisierten Substanzen zu einem Atomkomplex  $\text{C}_{10}$  und dadurch wird die von Perkin bestätigte Beobachtung von Nietzki und Steinmann<sup>2</sup> sehr plausibel, daß Purpurogallin

<sup>1</sup> Proc. Chem. Soc., 18, 74 (C. 1902, I, 1054); 18, 253 (C. 1903, I, 401); 19, 58 (C. 1903, I, 927); 20, 18 (C. 1904, I, 798); 21, 211 (C. 1905, II, 626); 22, 113 (C. 1906, II, 328); J. Chem. Soc.; 83, 192 (C. 1903, I, 639); 89, 802 (C. 1906, II, 328).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 20, 1278 (1887).



bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin liefert. Durch diese Tatsache allein ist aber selbstverständlich weder für das Purpurogallin selbst, noch für das Isomere die Konstitution als Naphtalinderivat erwiesen und ist die Konstitutionsfrage noch lange nicht als erledigt zu betrachten.

Bei den teilweise spärlichen Angaben von Perkin ergab sich zur größeren Sicherheit die Notwendigkeit der Wiederholung einzelner seiner Versuche, wobei ich die Resultate nicht nur bestätigen, sondern deren Beweiskraft durch Anwendung anderer Methoden und Erzielung besserer Ausbeuten verstärken konnte. In bezug auf die Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen; aber einen Punkt möchte ich noch besonders hervorheben. Es handelt sich um die Isomerisation des Purpurogallintrimethyläthers  $C_{14}H_{14}O_5$ , wobei nach Perkin eine Säure  $C_{13}H_{12}O_5$  entstehen soll. Die Isomerisation geht also hier genau so wie beim Tetramethylgalloflavin unter Verseifung einer Methoxylgruppe vor sich und die Ausbeute ist auch hier, wie ich mich überzeugen konnte, keineswegs quantitativ, vielmehr entstehen auch hier syrupöse, nicht unzersetzt destillable Produkte, deren Studium mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die Fälle analogen Verhaltens sind so zahlreich und schwerwiegend, daß man trotz mancher Verschiedenheit doch wohl auf eine analoge Konstitution wird schließen dürfen.

Wenn auch bis zur vollen Aufklärung dieser Substanzen noch einige Arbeit zu leisten sein wird, so ist vielleicht doch durch die gewonnenen Resultate ein Fingerzeig in bezug auf die Richtung der zukünftigen Forschung gegeben. Jedenfalls läßt sich das Problem nunmehr von zwei verschiedenen Seiten, der des Purpurogallins und des Galloflavins, angehen.

### I. Über Galloflavin von Geza Erdős.

Bei der Schwierigkeit des Problems haben sich Wiederholungen, Ergänzungen und Kontrollen der ersten Versuche als notwendig erwiesen. Diese rühren von Frl. Grete Ruzicka her und soll ihr Anteil bei den einzelnen Versuchen durch Hinzufügung ihres Namens gewahrt werden.



**Tetraacetylogalloflavin.**

Diese Verbindung ist schon von Bohn und Graebe<sup>1</sup> sowie von Herzig und Tscherne<sup>2</sup> studiert worden. Sie wird durch gewöhnliche Acetylierung mit Natriumacetat und Anhydrid dargestellt und die Reinigung geht ganz leicht durch Umkrystallisieren aus Essigäther vor sich. Der Körper krystallisiert in Nadeln, welche rein weiß vom Schmelzpunkt 230 bis 233° erhalten werden können.

- I. 0·2702 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5310 g CO<sub>2</sub> und 0·0770 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2887 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5668 g CO<sub>2</sub> und 0·0816 g H<sub>2</sub>O.
- III. Acetylbestimmung nach der Restmethode von Liebermann (75 Teile konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 32 Teile H<sub>2</sub>O [10 cm<sup>3</sup> auf etwa 1 g]) bei Wasserbadtemperatur: 0·9076 g gaben 0·5681 g wiedergewonnenes Galloflavin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_6O_8(COCH_2)_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C .....	53·81	53·60	53·54	—
H .....	3·14	3·17	3·14	—
COCH <sub>2</sub> .....	37·67	—	—	37·41

Die bisher gefundenen Zahlen waren im Mittel:

In 100 Teilen:

	Bohn und Graebe	Herzig und Tscherne
C .....	53·35	53·67
H .....	3·18	3·35
COCH <sub>2</sub> .....	—	37·63

**Tetramethylogalloflavin.**

Die Darstellung dieser Verbindung ist schon Herzig und Tscherne<sup>3</sup> geglückt und es ist in dieser Richtung nicht sehr viel nachzutragen. Die färbenden Substanzen haften sehr fest

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 2327 (1887).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.

an, doch ist die Substanz durch oftmaliges Behandeln mit Eisessig in schönen, stark verfilzten, nahezu farblosen Nadeln zu erhalten. Der Schmelzpunkt der reinsten Substanz lag bei 236 bis 239° (Herzig und Tscherne 235 bis 237°).

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat.

- I. 0·1823 g Substanz gaben 0·3801 g CO<sub>2</sub> und 0·0699 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1982 g Substanz gaben 0·4158 g CO<sub>2</sub> und 0·0752 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·1728 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4798 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	I.	II.	III.
C .....	57·48	56·86	57·22	—
H .....	4·19	4·26	4·27	—
OCH <sub>3</sub> .....	37·13	—	—	36·68

Das Mittel aus den von Herzig und Tscherne publizierten Zahlen ergibt:

C..... 57·52; H..... 4·28; OCH<sub>3</sub>..... 36·71

Der Körper ist mit Diazomethan nicht weiter methylierbar. Ebensowenig ist eine weitere Acetylierung möglich und auch die sogenannte reduzierende Acetylierung ergab ein rein negatives Resultat.

Mit Alkali und Jodmethyl oder Dimethylsulfat behandelt, lieferte die Verbindung bis jetzt trotz vieler, variierten Versuche nur schmierige, nicht unzersetzt destillable Massen.

### Trimethyloisogalloflavin.

Das Studium der Einwirkung von Ätzkali auf das Tetramethylogalloflavin war mit ganz bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt nur zum Teil überwunden werden konnten. Der Körper geht bei dieser Behandlung in der Wärme rasch, in der Kälte etwas langsamer mit rötlichbrauner Farbe in Lösung. Säuert man die alkalische Lösung in der Kälte an, so hellt sie sich auf, aber sie bleibt klar und es scheidet sich nichts aus. Erwärmt man die saure Flüssigkeit, so scheidet sich sehr wenig einer amorphen, schmierigen Masse aus. Schüttelt man die saure Lösung mit Äther aus, so geht eine Substanz in den

Äther, welche in der Kälte in Wasser löslich ist, in der Wärme aber eine Ausscheidung liefert, die aus Krystallen besteht, welche in einer amorphen Masse eingebettet sind. Die Ausbeute an den Krystallen ist aber sehr gering (0.2 g aus 2 g Substanz). Nicht viel besser gestaltet sich das Ganze, wenn man beim Ausschütteln statt Äther Amylalkohol anwendet. Es ist im Gegenteil die Verbindung noch viel weniger krystallinisch zu erhalten.

Die beste Ausbeute an dem krystallinischen Stoffe ist nach folgendem Verfahren erhalten worden. Je 2 g des Tetramethylgalloflavins werden mit 50 cm<sup>3</sup> einer zirka achtprozentigen Kalilösung so rasch als möglich aufgekocht, im Moment des Aufkochens werden 30 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure rasch hinzugefügt, und zwar derart, daß das Kochen dadurch nicht aufhört. Sehr bald beginnt sich ein weißer, krystallinischer Körper auszuschcheiden, welcher sich im Anfang etwas vermehrt. Höchstens eine Minute nach Beginn der Ausscheidung wird das Aufkochen sistiert, der Kolbeninhalt rasch abgekühlt und das Ganze für kurze Zeit stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Ausbeute ziemlich schlecht und erreicht im Maximum 45%. Die wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, liefert eine syrupöse, nicht krystallinische Substanz, deren Zusammensetzung bisher nicht konstatiert werden konnte. Es sollen nunmehr einzelne Angaben in bezug auf die Ausbeute folgen.

Es wurden z. B. erhalten:

aus 30 g..... 11.39 g Krystalle und 18.20 g Syrup,

» 10 g..... 4.13 g » » 5.87 g »

» 4 g..... 1.89 g » » 2.20 g »

Wenn die Operation gelungen ist, sind die ausgeschiedenen Krystalle ziemlich weiß und die Reindarstellung ist mit keinen großen Verlusten mehr verbunden. Wir haben in der Regel diese Zersetzung nur mit je 2 g vorgenommen, weil sie sehr heikel ist und mit kleineren Mengen leichter reguliert werden kann. Die Maximalmenge war 5 g.



Die krystallinische Verbindung ist in Alkohol schwer löslich und kann durch Umkrystallisieren aus diesem Solvens in Form weißer, feiner Nadeln erhalten werden, welche konstant unter starkem Aufschäumen bei 253 bis 256° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1893 g Substanz gaben 0·3875 g CO<sub>2</sub> und 0·0650 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2366 g Substanz gaben 0·4863 g CO<sub>2</sub> und 0·0823 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·1512 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3291 g AgJ.
- IV. 0·1580 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3460 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_{12}H_3O_5(OCH_3)_3$	I.	II.	III.	IV.
C .....	56·25	55·83	56·04	—	—
H .....	3·75	3·86	3·84	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	29·06	—	—	28·73	28·93

Daß nicht nur eine Verseifung stattgefunden hat, wurde dadurch erwiesen, daß bei der Behandlung mit Diazomethan nicht Tetramethylogalloflavin, sondern eine isomere Verbindung entsteht.

#### Tetramethyloisogalloflavin.

Trimethyloisogalloflavin wurde mit einem Überschuß von Diazomethan in ätherischer Lösung behandelt. Nach dem Abdestillieren der überschüssigen Diazomethanlösung hinterbleibt eine weiße Masse, welche aus Alkohol in schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 232 bis 234° krystallisiert. Mischschmelzpunkt mit Tetramethylogalloflavin 205 bis 211°.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Körpers lieferten folgendes Resultat:

- I. 0·1682 g Substanz gaben 0·3520 g CO<sub>2</sub> und 0·0593 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2370 g Substanz gaben 0·4978 g CO<sub>2</sub> und 0·0871 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·1298 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3668 g AgJ.
- IV. 0·1618 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4552 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_{12}H_2O_4(OCH_3)_4$	I.	II.	III.	IV.
C .....	57·48	57·07	57·26	—	—
H .....	4·19	3·92	4·08	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	37·13	—	—	37·16	37·33



Es ist auch die Verseifung des Tetramethyloisogalloflavins versucht worden, wobei das Trimethyloisogalloflavin erhalten wurde. Die Erscheinungen sind genau so wie die oben beim Tetramethylogalloflavin beschriebenen und ist die Verseifung auch so wie dort vorgenommen worden. Die Ausbeute war 0.19 g Rohprodukt aus 0.5 g Ausgangsmaterial und aus der Lösung konnte auch hier mit Äther eine syrupöse Masse erhalten werden.

Das Trimethyloisogalloflavin ist, wie Versuche des Frl. Grete Ruzicka zeigen, sicher als eine Carbonsäure zu betrachten.

So läßt es sich mit Alkohol und Salzsäure glatt ätherifizieren. Das aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt zeigte den Schmelzpunkt 232 bis 234° und der Mischschmelzpunkt mit Tetramethyloisogalloflavin ist bei 232 bis 234°, der mit Tetramethylogalloflavin bei 205 bis 213° beobachtet worden.

Außerdem wurde das bei der Temperatur des Schmelzpunktes sich entwickelnde Gas untersucht und als Kohlensäure erkannt. Die dabei entstehende Verbindung ist im Vakuum destillabel und konnte rein dargestellt werden. Trimethyloisogalloflavin schmilzt bei zirka 250° unter Schäumen und bei 270 bis 300° (28 mm Druck) geht eine dicke, gelbliche Flüssigkeit über, welche dann zu einer gelblichweißen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute ist ziemlich gut, z. B. aus 3 g 2.1 g; aus 3 g 2.54 g und aus 3.3 g 2.3 g. Die krystallinische Masse ist in Alkohol schwer löslich und läßt sich durch Umkrystallisieren in weißen Krystallen erhalten, deren konstanter Schmelzpunkt bei 130 bis 134° liegt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0.1408 g Substanz gaben nach Zeisel 0.3567 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_3O_3(OCH_3)_3$	Gefunden
OCH <sub>3</sub> .....	33.69	33.44

Anderweitige Versuche mit diesem Körper lieferten vorläufig ein negatives Resultat.

### Aufspaltung der Laktonbindung beim Tri- und Tetramethyloisogalloflavin.

Für die nachfolgenden Versuche ist es, wie durch das Experiment nachgewiesen, ganz irrelevant, von welcher der beiden in der Überschrift erwähnten Verbindungen man ausgeht. Wir haben natürlich den bequemeren Weg eingeschlagen und den Triäther als Ausgangsmaterial gewählt. Je 1 g Substanz wurde mit 1.2 g Kali in zehnprozentiger, halb alkoholischer Lösung 20 Minuten erwärmt; dann 3 g Dimethylsulfat zugesetzt, wieder 20 Minuten erwärmt und die ganze Operation wiederholt. Die mittels Äther extrahierte Substanz war zuerst syrupös, krystallisierte aber bei Zusatz von Benzol zum größten Teil. Der Schmelzpunkt 180 bis 205° deutete auf ein Gemisch und durch Chloroform ließen sich zwei Körper voneinander trennen. Die im Tetramethyloiso- und Tetramethylogalloflavin konstatierte, leicht verseifbare Methoxylgruppe scheint auch hier vorzuliegen und wir haben es mit einem Gemisch von Äthersäure und Ätherester zu tun. Das rohe Reaktionsprodukt ist daher zur vollkommenen Überführung in den Ätherester mit Diazomethan behandelt worden, es trat Reaktion ein und es hinterblieb beim Abdestillieren der ätherischen Diazomethanlösung eine vollkommen krystallinische Masse. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Diese so dargestellte Substanz wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei sie ganz weiß und mit konstantem Schmelzpunkt 92 bis 95° erhalten wurde. Die Analysen des im Vakuum getrockneten Körpers ergaben, daß hier in der Tat eine Verbindung von der Zusammensetzung des

#### Ätheresters

vorliegt.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgende Daten:

- I. 0.2526 g Substanz gaben 0.5250 g CO<sub>2</sub> und 0.1160 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1794 g Substanz gaben 0.3731 g CO<sub>2</sub> und 0.0832 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.1253 g Substanz gaben nach Zeisel 0.4639 g AgJ.
- IV. 0.1775 g Substanz gaben nach Zeisel 0.6581 g AgJ.
- V. 0.1660 g Substanz gaben nach Zeisel 0.6166 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_2O_3(OCH_3)_6$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C .....	56.84	56.68	56.72	—	—	—
H .....	5.26	5.10	5.15	—	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	48.95	—	—	48.91	48.98	49.07

Bei der Wichtigkeit dieses Versuches sei hervorgehoben, daß Frl. Ruzicka bei derselben Reaktion eine Verbindung vom Schmelzpunkt 93 bis 95° erhalten konnte, welche bei der Analyse folgende Werte geliefert hat.

- I. 0.1569 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0.3269 g CO<sub>2</sub> und 0.0764 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1786 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0.3731 g CO<sub>2</sub> und 0.0871 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.1540 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0.5742 g AgJ.
- IV. 0.1281 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0.4745 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C .....	56.82	56.97	—	—
H .....	5.41	5.41	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	49.04	48.89

### Verseifung des Ätheresters zur Äthersäure.

1 g Ätherester wurde mit 1 g Kali, 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt, sodann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers blieb eine weiße, krystallinische Substanz zurück, welche, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 214 bis 215° besaß, wobei schon bei etwa 205° Verfärbung eintritt und bei der Temperatur des Schmelzpunktes eine starke Gasentwicklung vor sich ging. Ausbeute 3.6 g aus 4.5 g. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches aber schon bei gewöhnlicher Temperatur weggeht und daher bei der geringen Menge der Substanz nicht bestimmt wurde. Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.



### Aufspaltung der Laktonbindung beim Tri- und Tetramethyloisogalloflavin.

Für die nachfolgenden Versuche ist es, wie durch das Experiment nachgewiesen, ganz irrelevant, von welcher der beiden in der Überschrift erwähnten Verbindungen man ausgeht. Wir haben natürlich den bequemeren Weg eingeschlagen und den Triäther als Ausgangsmaterial gewählt. Je 1 g Substanz wurde mit 1.2 g Kali in zehnpromzentiger, halb alkoholischer Lösung 20 Minuten erwärmt; dann 3 g Dimethylsulfat zugesetzt, wieder 20 Minuten erwärmt und die ganze Operation wiederholt. Die mittels Äther extrahierte Substanz war zuerst syrupös, krystallisierte aber bei Zusatz von Benzol zum größten Teil. Der Schmelzpunkt 180 bis 205° deutete auf ein Gemisch und durch Chloroform ließen sich zwei Körper voneinander trennen. Die im Tetramethyloiso- und Tetramethylogalloflavin konstatierte, leicht verseifbare Methoxylgruppe scheint auch hier vorzuliegen und wir haben es mit einem Gemisch von Äthersäure und Ätherester zu tun. Das rohe Reaktionsprodukt ist daher zur vollkommenen Überführung in den Ätherester mit Diazomethan behandelt worden, es trat Reaktion ein und es hinterblieb beim Abdestillieren der ätherischen Diazomethanlösung eine vollkommen krystallinische Masse. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Diese so dargestellte Substanz wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei sie ganz weiß und mit konstantem Schmelzpunkt 92 bis 95° erhalten wurde. Die Analysen des im Vakuum getrockneten Körpers ergaben, daß hier in der Tat eine Verbindung von der Zusammensetzung des

#### Ätheresters

vorliegt.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgende Daten:

- I. 0.2526 g Substanz gaben 0.5250 g CO<sub>2</sub> und 0.1160 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1794 g Substanz gaben 0.3731 g CO<sub>2</sub> und 0.0832 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.1253 g Substanz gaben nach Zeisel 0.4639 g AgJ.
- IV. 0.1775 g Substanz gaben nach Zeisel 0.6581 g AgJ.
- V. 0.1660 g Substanz gaben nach Zeisel 0.6166 g AgJ.



In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_2O_3(OCH_3)_6$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C .....	56.84	56.68	56.72	—	—	—
H .....	5.26	5.10	5.15	—	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	48.95	—	—	48.91	48.98	49.07

Bei der Wichtigkeit dieses Versuches sei hervorgehoben, daß Frl. Ruzicka bei derselben Reaktion eine Verbindung vom Schmelzpunkt 93 bis 95° erhalten konnte, welche bei der Analyse folgende Werte geliefert hat.

- I. 0.1569 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0.3269 g CO<sub>2</sub> und 0.0764 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1786 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0.3731 g CO<sub>2</sub> und 0.0871 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.1540 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0.5742 g AgJ.
- IV. 0.1281 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0.4745 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C .....	56.82	56.97	—	—
H .....	5.41	5.41	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	49.04	48.89

### Verseifung des Ätheresters zur Äthersäure.

1 g Ätherester wurde mit 1 g Kali, 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt, sodann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers blieb eine weiße, krystallinische Substanz zurück, welche, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 214 bis 215° besaß, wobei schon bei etwa 205° Verfärbung eintritt und bei der Temperatur des Schmelzpunktes eine starke Gasentwicklung vor sich ging. Ausbeute 3.6 g aus 4.5 g. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches aber schon bei gewöhnlicher Temperatur weggeht und daher bei der geringen Menge der Substanz nicht bestimmt wurde. Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

- I. 0·2183 g Substanz gaben 0·4345 g CO<sub>2</sub> und 0·0867 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2115 g Substanz gaben 0·4220 g CO<sub>2</sub> und 0·0829 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1647 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4350 g AgJ.  
 IV. 0·1722 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4588 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_4O_5(OCH_3)_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C .....	54·54	54·28	54·42	—	—
H .....	4·54	4·41	4·36	—	—
OCH <sub>3</sub> .....	35·23	—	—	34·89	35·20

Die Rückführung der Säure in den Ester geht quantitativ vor sich. 1·2 g wurden mit Diazomethan in ätherischer Lösung behandelt. Nach einigen Stunden wurde der Überschuß abdestilliert und es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmelzpunkt von 93 bis 95° zeigte.

Die Analyse dieser Substanz (vakuumtrocken) ergab folgendes Resultat:

0·1777 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6568 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_2O_3(OCH_3)_6$	Gefunden
OCH <sub>3</sub> .....	48·95	48·82

Auch hier konnte die durch Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Säure entstehende Verbindung von Frl. Grete Ruzicka dargestellt und analysiert werden. Bei 210 bis 220° tritt starkes Schäumen auf, bei 260 bis 280° (28 mm Druck) geht eine zähe gelbliche Flüssigkeit über, welche teilweise beim Erkalten erstarrt. Mit Essigäther angerührt, wird das Destillat nahezu ganz fest. Die Verbindung wurde aus Essigäther umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt bei 132 bis 135°. Der Schmelzpunkt ist nahezu identisch mit dem der Substanz, welche aus dem Trimethyloisogalloflavin entsteht, doch wurde der Mischschmelzpunkt mit letzterer Substanz bei 105 bis 115° konstatiert. Die Analyse des bei 100° getrockneten Stoffes zeigte, daß hier nur ein Molekül Kohlensäure abgespalten wurde.

0·1471 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4443 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_4O_3(OCH_3)_4$	Gefunden
$OCH_3$ .....	40·26	39·86

Die Körper der Isogalloflavinreihe, sowie die von ihnen derivierenden Substanzen liefern beim Entmethylieren schmierige bis jetzt nicht rein darstellbare Norverbindungen. Es war infolgedessen von Interesse zu untersuchen, ob und inwieweit das Tetramethylogalloflavin selbst in Galloflavin überführbar ist. Zu diesem Behufe wurde Tetramethylogalloflavin mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff (spezifisches Gewicht 1·7) in einem Kolben so lange gekocht, bis keine Entwicklung von Jodmethyl mehr wahrnehmbar war. Das Reaktionsprodukt, ins Wasser gegossen, schied die Norverbindung in grünlichgelben, nierenförmig gruppierten Gebilden ab. Ausbeute 3·3 g aus 5 g. Nach dem Acetylieren und Umkrystallisieren aus Eisessig zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 276 bis 283°, wonach sich kein Acetylogalloflavin gebildet haben konnte. Ein zweiter Versuch ergab wieder eine Verbindung vom Schmelzpunkt 280 bis 283°. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt, statt acetyliert mit Diazomethan methyliert, lieferte aber Tetramethylogalloflavin. Außerdem ist Galloflavin selbst mit Jodwasserstoff (1·7) behandelt worden und erwies sich diesem Agens gegenüber vollkommen resistent.

Eine Erklärung dieser Tatsachen war aber mit der Annahme gegeben, daß bei Anwendung der zehnfachen Menge Jodwasserstoff nur eine teilweise Entmethylierung stattgefunden hat.

Diese Annahme konnte durch die Analyse des oben erwähnten Acetylderivates vom Schmelzpunkt 280 bis 283° verifiziert werden, indem es sich tatsächlich als noch methoxylhaltig erwies.



0.3218 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.3819 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_2O_4(OCH_3)_2(OCOCH_3)_2$	
OCH <sub>3</sub> .....	15.68	15.89

Es leisten also bei der Behandlung mit Jodmethyl zwei Methylgruppen energischen Widerstand.

### Kalischmelze des Galloflavins.

Bei dieser Reaktion sind keine besonders auffallenden Erscheinungen zu bemerken und es war daher schwierig, ein Kriterium für das Ende der Reaktion zu konstruieren. In Ermangelung dessen wurde die Schmelze so lange fortgesetzt, bis beim Ansäuern keine Ausscheidung von Galloflavin bemerkt werden konnte. Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, wobei ein in schönen Nadeln krystallisierender Körper hinterblieb. Dieser erwies sich nach den Reaktionen mit Ferrichlorid, Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Gallussäure. Noch weniger aufklärend fiel ein Versuch aus, der zur

### Oxydation des Tetramethylogalloflavins

führen sollte. Die Verbindung wurde in essigsaurer Lösung mit der dreifachen Menge Chromsäure behandelt, wobei ein Teil sich wiedergewinnen ließ, während der andere bis zu Kohlensäure oxydiert wurde.

## II. Über Purpurogallin von Grete Ruzicka.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ergab sich bei den teilweise sehr spärlichen Angaben von A. G. Perkin die Notwendigkeit, zum Behufe der genauen Charakterisierung der Analogie mit Galloflavin einzelne Versuche zu wiederholen und zu ergänzen. In bezug auf die Materialbeschaffung hat uns vorerst eine Methode besonders interessiert, welche zuerst von Struve<sup>1</sup> angegeben wurde. Es ist dies die Darstellung des Purpurogallins durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf eine wässrige Lösung von Pyrogallol, die mit einer Gummilösung versetzt wird. Diese Methode hätte möglicherweise, auf die

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 163, 162 (1872).



Carbonsäuren angewendet, leicht zu Substanzen führen können, welche dem Galloflavin noch analoger wären. Die Darstellung des Purpurogallins gestaltet sich auf diesem Wege ganz leicht, aber es steht der Darstellung im großen die eine Schwierigkeit entgegen, daß das Purpurogallin sich sehr fein ausscheidet und daß sich infolgedessen die Lösung sehr schlecht filtrieren läßt. Wir erhielten bei Anwendung von 10 g Pyrogallol, 50 g Gummi und 500  $\text{cm}^3$  Wasser beim Durchleiten von Luft innerhalb 36 Stunden 2.8 g einer Substanz, welche beim Acetylieren ein Derivat lieferte, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Acetylpurpurogallin charakterisiert werden konnte. Diese Ausbeute, durch Dekantation erzielt, ist sichtbar mit großen Verlusten verbunden gewesen. Sie ließe sich auch in anderer Richtung verbessern, aber die Methode hat für uns an Interesse verloren in dem Moment, als es sich gezeigt hat, daß weder Gallussäure noch Pyrogallocarbonsäure in ähnlicher Weise reagieren.

Die nachfolgenden Versuche sind mit einem Purpurogallin vorgenommen worden, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogallol nach Nietzki und Steinmann<sup>1</sup> hergestellt war.

#### Acetylprodukt.

Das Acetylprodukt des Purpurogallins scheint nach den bisherigen Angaben nur mit Anhydrid allein gemacht worden zu sein. Nach meiner Erfahrung verschmiert sich das Präparat sehr leicht mit Anhydrid und Natriumacetat. Hingegen geht die Acetylierung sehr glatt vor sich bei Anwendung von Anhydrid und Schwefelsäure. Man erhält die Substanz aus dem Anhydrid sofort ziemlich weiß und durch Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sie sich sehr leicht reinigen. Weiße Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 181 bis 183°.

#### Trimethyloderivat.

Für den Nachweis der Analogie zwischen dem Purpurogallin und dem Galloflavin waren die Methyläther von großer

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 1278 (1887).

Wichtigkeit. Von diesen waren zwei bereits von Perkin dargestellt worden (der Tri- und Tetramethyläther), allerdings hat die Darstellung dieser Verbindungen mit Rücksicht auf unseren Zweck eine Wiederholung erheischt. Den Triäther haben A. G. Perkin und Steven<sup>1</sup> unter gewissen Vorsichtsmaßregeln durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl, doch nur mit einer Ausbeute von zirka 10% erhalten und, da die Substanz auch nicht auf Purpurogallin zurückgeführt war, ist eine Verbesserung der Ausbeute auch von rein theoretischen Gesichtspunkten aus geboten gewesen. Die schlechte Ausbeute von Perkin war nach seiner eigenen Angabe durch die leichte Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung bedingt und es war also mit Diazomethan ein besseres Resultat zu erwarten. Tatsächlich erhält man auf diesem Wege den Triäther ganz glatt und quantitativ aus dem Purpurogallin, so daß das Präparat sogar aus nicht ganz reinem Ausgangsmaterial gewonnen werden konnte. Aus 19 g nicht ganz reinem Purpurogallin resultierten 15.3 g von reinem Triäther mit richtigem Schmelzpunkt und guter Methoxylzahl. Als Lösungsmittel hat sich beim Umkrystallisieren am besten Essigäther bewährt. Die Substanz krystallisiert in schönen, langen, orangegelben Nadeln.

0.1450 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.3889 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5O_2(OCH_3)_3$	Gefunden
OCH <sub>3</sub> .....	35.49	35.40

#### Tetramethyloderivat.

Diese Substanz ist von A. G. Perkin<sup>2</sup> neben Triäther erhalten worden bei der Behandlung des Purpurogallins selbst mit Kali und Dimethylsulfat. Eine Angabe in bezug auf die Ausbeute konnte ich nicht finden, aber die Beobachtung, daß die Verbindung blaßgelbe Krystalle liefert, war unwahrscheinlich, zumal das Trimethyloacetyloderivat als weiß beschrieben wurde.

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc., 83, 192 (C. 1903, I, 639).

<sup>2</sup> Proc. Chem. Soc., 21, 211 (C. 1905, II, 626).

Die Herstellung des Tetraäthers aus dem Triderivat bei der Behandlung mit Kali- und Dimethylsulfat geht ziemlich glatt, aber man muß, wenn man ein rein weißes Präparat erhalten will, die Operation zwei- bis dreimal wiederholen, da die letzten Reste des Trimethyläthers nur schwierig weiter methyliert werden. In der Regel erreicht man den Endzustand mit dreimaliger Wiederholung der Operation, wobei jedesmal das gleiche Gewicht Kali und die entsprechende Menge Dimethylsulfat in Anwendung kommt.

Die Verbindung ist viel leichter in Alkohol löslich als der Triäther und läßt sich aus diesem Lösungsmittel leicht durch Umkrystallisieren rein weiß mit dem konstanten Schmelzpunkt 91 bis 92° erhalten.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers lieferte folgende Daten.

- I. 0·1715 g Substanz gaben 0·4126 g CO<sub>2</sub> und 0·0970 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1647 g Substanz gaben 0·3949 g CO<sub>2</sub> und 0·0876 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1686 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5714 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_4O(OCH_3)_4$	Gefunden		
		I	II	III
C .....	65·21	65·57	65·39	—
H .....	5·79	6·28	5·88	—
OCH <sub>3</sub> .....	44·92	—	—	44·61

#### Einwirkung von Kali auf die Methyläther.

In bezug auf die schon erwähnte Analogie ist das eigentliche Vergleichsobjekt das Tetramethyloppurpurogallin. Leider liegt in dieser Richtung nur eine Ankündigung von A. G. Perkin<sup>1</sup> vor, wonach aus dem Tetraäther durch die Einwirkung von Kali ein ähnliches Produkt erhalten werden kann wie aus dem Triäther. Letzterer, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, liefert nach Perkin<sup>2</sup> mit alkoholischem Kali bei 170° eine Säure C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, welche durch einfache Verseifung und Umlagerung entstanden sein könnte,

<sup>1</sup> Proc. Chem. Soc., 21, 211 (C. 1905, II, 626).

<sup>2</sup> Proc. Chem. Soc., 18, 253 (C. 1903, I, 401); 21, 211 (C. 1905, II, 626); Journ. Chem. Soc., 83, 192 (C. 1903, I, 639).



womit ein vollkommenes Analogon des Überganges des Tetramethylogalloflavins in Trimethyloisogalloflavin gegeben wäre. Der Versuch wurde zu unserer Information wiederholt und dabei konnte die Beobachtung gemacht werden, daß auch hier die Ausbeute eine sehr schlechte ist und daß neben der krystallisierten Verbindung eine syrupöse Substanz entsteht.

Die Krystalle wurden aus Essigäther umkrystallisiert und zeigten unter Zersetzung und Gasentwicklung den Schmelzpunkt bei 193 bis 195° (Perkin und Steven 197 bis 199°).

0.1587 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.2964 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_6O_3(OCH_3)_2$	Gefunden
OCH <sub>3</sub> . . . . .	25.00	24.66

Eine weitere erhoffte Analogie in bezug auf die Abspaltung von Kohlensäure konnte nicht bestätigt werden. Die beim Schmelzen eintretende Gasentwicklung rührt nicht von Kohlensäure her, vielmehr scheint wirklich, wie Perkin annimmt, nur eine Anhydridbildung vor sich zu gehen.

Noch ein weiterer Unterschied ist zwischen Tetramethylogalloflavin und Trimethylopurpurogallin zu konstatieren, indem letzteres gegen die Einwirkung von Kali sich viel resistenter erweist. Bei Wasserbadtemperatur mit zehnprozentiger Kalilösung erwärmt, ist dasselbe noch nach 2 Stunden durch Ansäuern fast quantitativ wiederzugewinnen.

---

Diese Arbeit ist mit Hilfe einer Subvention der kaiserl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

---



# Über Kondensationsprodukte der Di- und Trimethyläthergallussäure

(VII. Mitteilung über Laktonfarbstoffe)

von

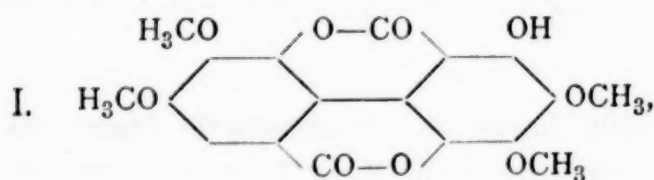
**J. Herzig**, k. M. k. Akad., und **F. Schmidinger**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1910.)

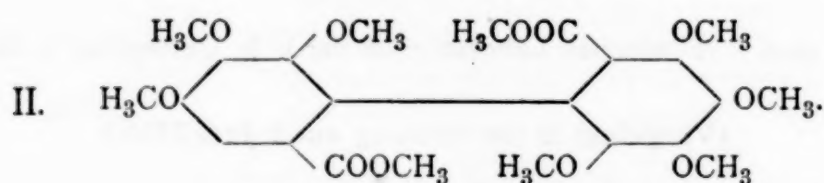
Beim Studium der Kondensations- und Oxydationsprodukte des Pyrogallols und der Gallussäure hat es sich gezeigt, daß neben der Natur der Kondensations- oder Oxydationsmittel noch andere sehr geringfügige Umstände für den Verlauf der Reaktion maßgebend sind.

Es war daher von Interesse, auch das Verhalten der Methyläthergallussäure in dieser Richtung zu studieren. Als relativ am leichtesten darstellbar haben wir die 3, 4-Dimethyläthergallussäure und als Kondensations-, beziehungsweise Oxydationsmittel Kaliumpersulfat gewählt. Wir konnten beobachten, daß in der Tat ein gelber Farbstoff entsteht. Allein die Darstellung der 3, 4-Dimethyläthergallussäure in etwas größerer Menge ist umständlich und langwierig. Sehr bald aber haben wir gefunden, daß der Farbstoff aus dieser Diäthersäure identisch ist mit dem Produkte aus der Trimethyläthergallussäure und unsere Versuche sind dann selbstverständlich mit dieser Säure als Ausgangsmaterial weiter verfolgt worden. In beiden Fällen entsteht die Tetramethyloflavellagsäure



so daß aus 2 Molekülen Triäthersäure 2 Moleküle Methylalkohol (bei der Diäthersäure 2 Moleküle Wasser) abgespalten werden, Diphenylbildung vor sich geht und außerdem eine Hydroxylgruppe eintritt.

Die Aufklärung dieser Verbindung wurde dadurch erschwert, daß scheinbar eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung den Methoxylgehalt etwas drückt. Die Reinigung kann aber durch das Acetylprodukt hindurch bewerkstelligt werden und außerdem ist die Konstitution vollkommen erwiesen durch die Aufspaltung der Laktonbindungen und Herstellung des Ätheresters



Letztere Substanz ist mit dem seinerzeit aus der Flavellagsäure<sup>1</sup> dargestellten Ätherester identifiziert worden.

Wenn nun auch die Konstitution dieser Verbindung vollkommen klar ist, so ergab sich doch eine sehr bemerkenswerte Schwierigkeit, die besprochen werden muß. Nachdem die Flavellagsäure glatt mit Diazomethan das Pentamethylderivat liefert, mußte man dasselbe Resultat bei der Tetramethyloflavellagsäure (I) erwarten. Wiederholte Versuche haben aber ergeben, daß die Substanz I gegen Diazomethan sich sehr resistent verhält. Es erinnert dies an eine Beobachtung von Hoffmann<sup>2</sup> beim Morin. Morin selbst gibt mit Diazomethan viel Tetra- neben wenig Pentaäther, während der Tetraäther gar keinen Pentaäther liefert. Der Fall liegt aber hier noch viel klarer und frappierender insofern, als die Flavellagsäure selbst quantitativ Pentaäther liefert, während der Tetraäther nur schwierig weiter methyliert werden kann. Es bleibt wohl zur Erklärung dieser Tatsache keine andere Möglichkeit als die Annahme, daß bei der Methylierung der Flavellagsäure selbst

<sup>1</sup> Herzig und Tscherne, Monatshefte für Chemie, 29, 281 (1908).

<sup>2</sup> Herzig und Klimosch, Monatshefte für Chemie, 30, 527 (1909).

der Tetramethyläther von der Konstitution I gar nicht als Zwischenprodukt auftritt und daß vielmehr die im Tetraäther so resistente Hydroxylgruppe in der Flavellagsäure sehr leicht reagiert und schon in den ersten Stadien der Reaktion methyliert wird. Die Behinderung dieser Gruppe tritt also erst mit der Häufung der Methoxylgruppen im Molekül auf.

Wir konnten uns übrigens überzeugen, daß die Tetramethyloflavellagsäure (I) entmethyliert wieder sehr glatt mit Diazomethan unter Bildung des Pentaäthers reagiert. Der ein wenig zu niedere Methoxylgehalt des Pentaäthers entspricht fast genau der größeren Differenz beim Tetraäther.

### Darstellung des Kondensationsproduktes.

Zur Herstellung des Kondensationsproduktes wurden je 20 g 3, 4-Di-, beziehungsweise Trimethyläthergallussäure in 100 g konzentrierter Schwefelsäure kalt gelöst, dann nach und nach unter Umrühren mit 40 g gepulvertem Kaliumpersulfat versetzt. Der Zusatz wurde so geregelt, daß die Temperatur 45° nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde über zerkleinertes Eis gegossen. Nach dem freiwilligen Schmelzen desselben wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Es wurden so grünlichgelb gefärbte Nadelchen erhalten.

Ein aus 3, 4-Dimethyläthergallussäure auf diese Weise erhaltenes, viermal aus Eisessig umkrystallisiertes und bei 100° getrocknetes Produkt lieferte bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel folgendes Resultat:

0·1554 g Substanz gaben 0·3791 g AgJ.

$C_{14}H_2O_5(OCH_3)_4$ : Ber. für  $OCH_3$  33·17 g. Gef. 32·23 g.

Die weiteren Versuche wurden mit Kondensationsprodukten der weit einfacher darstellbaren Trimethyläthergallussäure ausgeführt.

In einem so erhaltenen, zweimal umkrystallisierten Produkte wurden 30·78%  $OCH_3$  gefunden, bei einem anderen, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren 30·62%  $OCH_3$  ergeben hatte, wurden nach viermaligem Umkrystallisieren 30·94%,



nach fünfmaligem 31·52% und nach sechsmaligem Umkrystallisieren 31·56%  $\text{OCH}_3$  gefunden.

Nach diesen Ergebnissen erschienen weitere Versuche, die Substanz durch fortgesetztes Umkrystallisieren zu reinigen, aussichtslos. Es wurde daher dieser Weg verlassen und der Versuch gemacht, ein Acetylprodukt herzustellen, um aus diesem, falls es leichter rein darzustellen wäre, das reine Kondensationsprodukt zu gewinnen.

#### Acetylierung des Kondensationsproduktes.

Zu diesem Zwecke wurden 12 g des Kondensationsproduktes durch einstündiges Kochen mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach dem Eingießen in Wasser resultierte ein weißes Produkt, welches viermal aus Essigäther umkrystallisiert wurde. Es schied sich aus dem erkaltenden Lösungsmittel in Form feiner, weißer Flocken aus, die unter dem Einflusse des Tageslichtes einen schwach rötlichen Farbenton annahmen. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen wurde die Substanz schwach gelb und schmolz zwischen 236 und 238°. Als Methoxylzahl wurde 29·15 gefunden.

Dasselbe Produkt, noch zweimal umkrystallisiert, schmolz zwischen 237 und 238°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0·3067 g Substanz gaben 0·6466 g  $\text{CO}_2$ , 0·1061 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0·1613 g Substanz gaben (nach Zeisel): 1. mit 10  $\text{cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1·7) 2 Stunden lang gekocht 0·3535 g AgJ, entsprechend 28·95%  $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von 2  $\text{cm}^3$  HJ (1·9) 2 Stunden gekocht noch 0·0043 g AgJ, entsprechend 0·35%  $\text{OCH}_3$ .
- III. 0·2875 g Substanz brauchten (nach Wenzel) 6·85  $\text{cm}$  Kalilauge (1  $\text{cm}^3 = 0·00566$  g KOH).<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Da die Substanz bei einem Vorversuche sich als sehr widerstandsfähig gegenüber Schwefelsäure erwies, wurde, um der völligen Verseifung gewiß zu sein, zuerst mit 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 : 1) eine halbe Stunde, dann weiter mit 4  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 : 1) eine Viertelstunde, endlich nach weiterem Zusatz von 3  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure noch eine Viertelstunde im Wasserbad gekocht. Nach dieser Behandlung war die Substanz größtenteils, wenn auch nicht völlig, gelöst. Zum Abtreiben der freigewordenen Essigsäure wurden zweimal je 20  $\text{cm}^3$  der Phosphatlösung und einmal 20  $\text{cm}^3$  Wasser verwendet. Schweflige Säure war im Destillat nicht vorhanden.



$C_{14}H_{19}O_5(OCH_3)_4COCH_3$ : Ber. C 57·67, H 3·88,  $OCH_3$  29·82,  $COCH_3$  10·34. Gef. C 57·50, H 3·87,  $OCH_3$  29·30,  $COCH_3$  10·34.

### Verseifung des Acetylproduktes.

Ungefähr 4 g des Acetylproduktes wurden, nach Durchfeuchtung mit etwas Alkohol, mit 100  $cm^3$   $H_2SO_4$  (7 : 3) versetzt und am Wasserbad erwärmt, wobei noch nach und nach ungefähr 10  $cm^3$  konzentrierter  $H_2SO_4$  zugesetzt wurden. Die erhaltene klare, hellgelbe Lösung wurde dann mit  $H_2O$  bis zum Eintreten einer schwachen, bleibenden Trübung versetzt, noch eine halbe Stunde weiter erwärmt und schließlich mit  $H_2O$  auf ungefähr 500  $cm^3$  ergänzt. Das nach dem Erkalten abgesaugte Verseifungsprodukt stellte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schwefelgelbe, feine Nadelchen dar, welche zwischen 270 und 271° schmolzen.

Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

I. 0·2465 g Substanz 0·5171 g  $CO_2$ , 0·0850  $H_2O$ .

II. 0·1269 g Substanz (nach Zeisel): 1. mit 10  $cm^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1·7) 2 Stunden gekocht 0·3058 g Ag J, entsprechend 31·84%  $OCH_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von 2  $cm^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1·9) 2 Stunden gekocht noch 0·0028 g Ag J, entsprechend 0·29%  $OCH_3$ .

$C_{14}H_{19}O_5(OCH_3)_4$ : Ber. C 57·74, H 3·77,  $OCH_3$  33·17. Gef. C 57·21, H 3·86,  $OCH_3$  32·13.

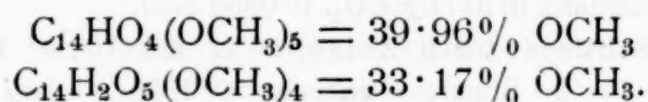
Es ist somit gelungen, mit Hilfe des Acetylproduktes ein reineres Kondensationsprodukt herzustellen als durch bloßes Umkrystallisieren der aus Trimethyläthergallussäure gewonnenen Produkte zu erhalten war. Freilich ist die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten noch immer etwas größer als gewöhnlich, so daß man an eine spurenweise Entmethylierung bei der Verseifung mittels Schwefelsäure denken könnte.

### Behandlung des Kondensationsproduktes mit Diazomethan.

1 g des so aus dem Acetylprodukt wiedererhaltenen Kondensationsproduktes wurde mit einer ätherischen Diazomethan-

lösung (aus 5  $\text{cm}^3$  Nitrosomethylurethan) 48 Stunden lang stehen gelassen. Der Eintritt einer Reaktion machte sich in keiner Weise bemerkbar. Nach Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Diazomethans wurde der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper besaß blaßgelbe Farbe und zeigte bei der Methoxylbestimmung einen Gehalt von 34·27%  $\text{OCH}_3$ . Ein ursprüngliches (nicht über das Acetylprodukt gereinigtes), einmal umkrystallisiertes Produkt mit der Methoxylzahl 29·93 ergab nach 24stündiger Behandlung mit Diazomethan 30·33%  $\text{OCH}_3$ , ein anderes, zweimal umkrystallisiertes mit der Methoxylzahl 31·71 nach 48stündiger Behandlung mit Diazomethan aus 10  $\text{cm}^3$  Nitrosomethylurethan 32·23%  $\text{OCH}_3$ .

Zum Vergleiche und zur Veranschaulichung der Widerstandsfähigkeit des Kondensationsproduktes gegen Methylierung durch Diazomethan seien die für Penta- und Tetramethyloflavellagsäure berechneten Methoxylzahlen auch hier angeführt:



#### Behandlung des Kondensationsproduktes mit Kali und Dimethylsulfat.

Da sich der Körper einer Methylierung durch Diazomethan so wenig zugänglich erwiesen hatte, wurde nun sein Verhalten gegenüber Kalilauge und Dimethylsulfat untersucht.

9 g ursprünglichen Kondensationsproduktes (mit einem Methoxylwerte von 29·93) wurden dreimal hintereinander mit je 18 g Kali in wässriger Lösung und je 42 g Dimethylsulfat bei Wasserbadtemperatur behandelt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch, in dem sich eine zähe, rote Masse abgeschieden hatte, wurde in einen Scheidetrichter gebracht, die rote Masse in Äther gelöst und sodann diese ätherische Lösung wiederholt zuerst mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers nur teilweise erstarrende Rückstand wurde nach Verreiben mit wenig Alkohol völlig fest.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 2·44 g<sup>1</sup> eines rein weißen, krystallinischen Produktes erhalten, das um 81° zu erweichen begann und bei 84° völlig geschmolzen war. Der Mischschmelzpunkt mit Methylätherester der Flavellagsäure (II) wurde bei 82 bis 85° gefunden. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gaben

0·1378 g Substanz (nach Zeisel): 1. mit 10 cm<sup>3</sup> HJ (spezifisches Gewicht 1·7) 2 Stunden gekocht 0·6002 g AgJ, entsprechend 57·54% OCH<sub>3</sub>; 2. nach weiterem Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> HJ (spezifisches Gewicht 1·9) 2 Stunden weiter gekocht noch 0·0022 g AgJ, entsprechend 0·21% OCH<sub>3</sub>.  
C<sub>12</sub>H(OCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Ber. OCH<sub>3</sub> 58·14. Gef. OCH<sub>3</sub> 57·75.

Bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat fand somit völlige Methylierung unter Aufspaltung der Laktonbindungen statt.

Dieser Versuch gibt außerdem einen sichereren Beweis für die Konstitution des Kondensationsproduktes als er durch die Analyse des Kondensationsproduktes selbst erbracht werden konnte. Die sehr gute Ausbeute an diesem Ätherester scheint darauf hinzudeuten, daß die Verunreinigungen des ursprünglichen Kondensationsproduktes jedenfalls nur in geringer Menge vorhanden sein können.

#### Entmethylierungsversuch und Behandlung des entmethylierten Produktes mit Diazomethan.

Zum Schlusse wurden noch, um die Widerstandsfähigkeit der Tetramethylflavellagsäure gegenüber Diazomethan im Verhältnis zur Flavellagsäure recht anschaulich zu machen, ungefähr 1 g Kondensationsprodukt und 2 g Acetylprodukt durch mehrstündiges Kochen mit HJ entmethyliert (beziehungsweise gleichzeitig verseift). Auf vollständige Entmethylierung wurde durch Anschalten des Kochkölbchens an den Methoxylbestimmungsapparat unter Vorlage von Silberlösung geprüft. Die mit SO<sub>2</sub>-haltigem und reinem Wasser gewaschene, entmethylierte Verbindung wurde trocken mit ätherischer Diazomethan-

---

<sup>1</sup> Aus den Laugen wurden noch 3·85 g zweites Produkt erhalten, welches dem Schmelzpunkt nach (78·5 bis 82°) ebenfalls schon ziemlich rein zu sein schien.



lösung (aus 10  $\text{cm}^3$  Nitrosomethylurethan) übergossen, wobei unter lebhaftem Aufschäumen Reaktion eintrat. Nach 24 Stunden wurden Äther und Diazomethanüberschuß abdestilliert. Der aus Eisessig zweimal umkrystallisierte Rückstand war weiß, mit schwachem Stich ins Gelbliche und schmolz unter vorausgehender Erweichung bei  $242^\circ$ .

- I. 0.1278 g Substanz (getrocknet bei  $100^\circ$ ) gaben nach Zeisel: 1. mit 10  $\text{cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1.7) 2 Stunden lang gekocht 0.3701 g AgJ, entsprechend 38.26%  $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von 2  $\text{cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1.9) 2 Stunden gekocht noch 0.0031 g AgJ, entsprechend 0.32%  $\text{OCH}_3$ .

Die Substanz wurde dann nochmals mit Diazomethan (aus 5  $\text{cm}^3$  Nitrosomethylurethan) durch 24 Stunden behandelt und es gaben hernach nach zweimaligem Umkrystallisieren

- II. 0.1324 g Substanz (getrocknet bei  $100^\circ$ ): 1. mit 10  $\text{cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1.7) 2 Stunden gekocht 0.3855 g AgJ, entsprechend 38.47%  $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von 2  $\text{cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1.9) noch 5 Stunden gekocht noch 0.0046 g AgJ, entsprechend 0.46%  $\text{OCH}_3$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{HO}_4(\text{OCH}_3)_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_5(\text{OCH}_3)_4$
$\text{OCH}_3$ .....	38.58	38.93	39.96	33.17

Der Unterschied zwischen den bei diesem Versuche gewonnenen Ergebnissen und den bei Einwirkung von Diazomethan auf das Kondensationsprodukt selbst erhaltenen ist somit sehr augenfällig.



## Notiz über die Darstellung des Hexa- und Pentamethylphloroglucins

von

**J. Herzig**, k. M. k. Akad., und **Br. Erthal**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1910.)

Die fortgesetzten Studien über die Kernalkylierung des Phloroglucins und ähnlicher Verbindungen haben gezeigt, daß der Verlauf dieser Reaktion in bezug auf die quantitative Ausbeute sehr heikel ist und von Umständen abhängig ist, die man zum Teil gar nicht übersehen und kontrollieren kann. So haben Herzig und Wenzel<sup>1</sup> bei der Kernmethylierung des Orcins gefunden, daß »der Gang der Reaktion ein sehr komplizierter zu sein scheint und daß die geringste Änderung in der Konzentration und in der Temperatur auf die Natur der sich bildenden Körper von großem Einfluß sei«. Sie erklärten weiterhin, daß, was die relativen Verhältnisse der sich bildenden Körper zueinander betrifft, trotz der größten Sorgfalt in bezug auf die Einhaltung der gleichen Bedingungen kein Versuch so verlief wie der andere.

Es war uns daher nicht sehr auffallend, als wir bei der Darstellung des Hexamethylphloroglucins nach Spitzer<sup>2</sup> diesen Körper gar nicht oder nur in so geringer Menge erhalten konnten, daß die Reinigung nicht gut möglich war. Bei Wiederholung des Versuches, wobei wir uns streng an die Vorschrift hielten, wurde kein besseres Resultat erzielt. Es besteht trotzdem kein Zweifel, daß die von Spitzer angegebene

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 782 (1906).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 104 (1890).

Ausbeute erzielt worden war, und es ist nur zu vermuten, daß irgendein wesentliches Moment als irrelevant übersehen und nicht angegeben wurde.

Wir haben nun aber im Verlauf unserer Untersuchung eine Methode zur Darstellung des Hexa- neben Pentamethylphloroglucin gefunden, welche tadellos und sicher ist und bis jetzt bei acht Versuchen immer ein positives Resultat geliefert hat. Sie besteht in der Behandlung von Phloroglucin in wässriger alkalischer Lösung mit Jodmethyl in der Wärme.

5 g getrockneten Phloroglucins werden in 100  $\text{cm}^3$  20prozentiger wässriger Kalilösung gelöst und hierzu werden 50 g Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wird im Wasserbad erwärmt, wobei nur dafür gesorgt werden muß, daß kein Siedeverzug entsteht. Das Erwärmen wird bis zur neutralen Reaktion fortgesetzt, welche in der Regel nach 36 bis 48 Stunden eintritt. Ist wegen der zu starken Verflüchtigung beim Beginn der Reaktion vor dem Auftreten der neutralen Reaktion das Jodmethyl verschwunden, so muß die Operation unterbrochen und neuerlich eine kleine Menge Jodmethyl hinzugefügt werden. Bisweilen muß auch eine Unterbrechung eintreten, wenn die Holzstäbe oder Tonstückchen zu wirken aufhören und Siedeverzug eintritt.

Nach dem Eintreten der neutralen Reaktion wird das Jodmethyl im Wasserbad abdestilliert und die Lösung stark alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich beim Erkalten das Hexamethylphloroglucin immer sofort krystallinisch aus, so daß gar kein Destillieren, weder direkt noch mit Wasserdampf, notwendig ist. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure genügt, um reines Produkt zu erhalten. Die alkalische Lösung, angesäuert, gibt an Äther nahezu reines Pentamethylphloroglucin ab und nur bei einem Versuche war auch etwas Tetramethylphloroglucin zu konstatieren.

Die Identität wurde durch die Schmelz- und Mischschmelzpunkte sicher nachgewiesen.

Nach der Ausführung der ersten zwei Versuche ist dem einen von uns von Prof. Zeisel in Erinnerung gebracht worden, daß vor vielen Jahren Prof. H. Goldschmidt (Christiania) von ähnlichen Reaktionen in wässriger Lösung etwas erzählt hat.

Auf eine Anfrage hat uns Goldschmidt folgendes zur Antwort gegeben: »Die Versuche habe ich im Wintersemester 1891/92 ausführen lassen. Ich habe leider meine Aufzeichnungen nicht mehr auffinden können. Soweit ich mich nach 18 Jahren erinnere, wurde Phloroglucin in wässerig-alkalischer Lösung mit Jodmethyl geschüttelt. Hierbei wurde ein höheres Methylprodukt erhalten, doch weiß ich nicht mehr, ob es Penta- oder Hexamethylphloroglucin war. Ich habe eine dunkle Erinnerung, wie wenn eine Schwierigkeit bei den Versuchen aufgetreten wäre und wie wenn bei scheinbar gleichen Bedingungen nicht dieselben Produkte aufgetreten wären.«

Mit Rücksicht auf die auch hier wieder auftretende Unsicherheit wollen wir die bei acht Versuchen erzielten Ausbeuten getrennt angeben.

Versuch I. 5 g trockenes Phloroglucin gaben 3·12 g Hexamethylphloroglucin, 2·8 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch II. 5 g trockenes Phloroglucin gaben 2·6 g Hexamethylphloroglucin, 2·5 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch III. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 23·1 g Hexamethylphloroglucin, 8·1 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch IV. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 18 g Hexamethylphloroglucin, 11 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch V. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 13 g Hexamethylphloroglucin, 19 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch VI. 16 g trockenes Phloroglucin gaben 12 g Hexamethylphloroglucin, 12 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch VII. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 17·1 g Hexamethylphloroglucin, 11 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch VIII. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 14 g Hexamethylphloroglucin, 15 g Pentamethylphloroglucin.

Wie man sieht, ist das relative Verhältniß der beiden entstehenden Verbindungen zueinander durchaus nicht immer das gleiche, aber die Ausbeute an Hexamethylphloroglucin ist immerhin befriedigend. Um die Reinheit zu charakterisieren, sei erwähnt, daß bei Versuch III aus 23·1 g Hexa- und 8·1 g Pentamethylphloroglucin sehr leicht und rasch 16 g, beziehungsweise 6 g ganz reines Produkt erhalten werden konnten. Beim Versuch V war neben Penta- auch Tetramethylphloroglucin zu konstatieren, was die Reinigung sehr erschwert hat.



Die Behandlung mit Jodmethyl in wässriger alkalischer Lösung bietet noch einen weiteren Vorteil insofern, als man mittels dieser Reaktion auch vom Pentamethylphloroglucin aufsteigend zum Hexamethylphloroglucin gelangen kann. Dies ist bis jetzt in alkoholischer Lösung nicht gelungen, weil die im Tetra- und Pentamethylphloroglucin vorhandene Hydroxylgruppe fixiert zu sein scheint, so daß die entsprechenden Monomethyläther entstehen. Allerdings zeigten die Alkoxybestimmungen Differenzen, welche auf Rechnung einer wahrnehmbaren Kernalkylierung zu setzen waren. In wässriger alkalischer Lösung überwiegt aber auch beim Pentamethylphloroglucin die Kernmethylierung, wie folgende zwei Versuche zeigen:

5 g Pentamethylphloroglucin wurden in 50 cm<sup>3</sup> 20-prozentiger wässriger Kalilauge gelöst und mit einem Überschuß von Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Aufarbeitung, die in der bereits oben genau beschriebenen Weise vorgenommen wurde, erhielten wir als Resultat 3.7 g Hexamethyl neben 1.5 g unveränderten Pentamethylphloroglucins. Ein zweiter Versuch mit 10 g Pentamethylphloroglucin ergab eine Ausbeute von 5 g Hexamethylphloroglucin, während der Rest unverändert blieb.

Wie vorläufige Versuche zeigen, wird die Kernmethylierung in wässriger Lösung noch eine nicht unbedeutende Rolle beim Orcin spielen, welches, wie bereits bekannt, auch in alkoholischer Lösung dem Phloroglucin viel analoger reagiert als das Resorcin. Außerdem gedenken wir noch einige andere Versuche mit dem nunmehr leicht darstellbaren Hexa- und Pentamethylphloroglucin zu unternehmen.

Es sei aber schon jetzt in dieser Richtung folgendes erwähnt:

Der Methyläther des Pentamethylphloroglucins ist bis jetzt immer mit Kali und Jodmethyl dargestellt und als dickes Öl erhalten worden. Es war zu erwarten, daß die Verbindung bei Zimmertemperatur fest sein werde, so daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes auf Rechnung einer geringen Verunreinigung mit Hexamethylphloroglucin zu setzen wäre. Wir haben die Gelegenheit benützt, die Richtigkeit



dieser Schlüsse dadurch zu prüfen, daß wir das Pentamethylphloroglucin mit Diazomethan behandelten, wobei nach den bisherigen Erfahrungen eine Kernmethylierung nahezu ausgeschlossen war. Nach dem Abdestillieren der überschüssigen ätherischen Diazomethanolösung hinterblieb ein Rückstand, der sehr bald in langen Nadeln erstarrte. Die rohe Substanz schmolz gegen  $40^{\circ}$  und konnte der Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bis auf  $52$  bis  $55^{\circ}$  gebracht werden. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

$0.2257\text{ g}$  Substanz gaben nach Zeisel  $0.2568\text{ g}$  AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{OCH}_3)$ : ber.  $\text{OCH}_3$   $14.76$ ; gef.  $\text{OCH}_3$   $15.07$ .

Der Methyläther ist im Gegensatz zum Pentamethylphloroglucin selbst ziemlich beständig und zersetzt sich auch nach Wochen an der Luft nicht. Ein im Jänner eingewogenes Präparat hat im offenen Röhrchen bis zum Mai sein Gewicht nicht geändert und der Schmelzpunkt ist auch konstant geblieben.

Wie bei den Alkyläthern der Tetraalkylphloroglucine konnte auch hier die leichte Verseifbarkeit des Methyläthers des Pentamethylphloroglucins konstatiert werden.  $1\text{ g}$  ist mit 2 Molekülen Kali in alkoholischer Lösung 30 Minuten am Rückfluß erwärmt, der Alkohol abdestilliert, die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt worden. Der Äther hinterließ eine Substanz, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt  $110$  bis  $114^{\circ}$  besaß.

---

The first of these is the fact that the American Medical Association has been successful in its efforts to secure the passage of the Federal Food and Drug Act, which has been a landmark in the history of the medical profession. This act has been a great success for the medical profession, and it is a great credit to the American Medical Association that it has been able to secure its passage.

The second of these is the fact that the American Medical Association has been successful in its efforts to secure the passage of the Federal Food and Drug Act, which has been a landmark in the history of the medical profession. This act has been a great success for the medical profession, and it is a great credit to the American Medical Association that it has been able to secure its passage.

The third of these is the fact that the American Medical Association has been successful in its efforts to secure the passage of the Federal Food and Drug Act, which has been a landmark in the history of the medical profession. This act has been a great success for the medical profession, and it is a great credit to the American Medical Association that it has been able to secure its passage.

The fourth of these is the fact that the American Medical Association has been successful in its efforts to secure the passage of the Federal Food and Drug Act, which has been a landmark in the history of the medical profession. This act has been a great success for the medical profession, and it is a great credit to the American Medical Association that it has been able to secure its passage.

# Das binäre System Pyridin-Rhodankalium

von

**Karl L. Wagner und Ernst Zerner.**

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der k. k. deutschen Universität Prag.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Der Verlauf der Löslichkeits- und Schmelzkurve zweier Stoffe von ihrem Schmelzpunkt bis zum eutektischen Punkt ist eingehend nur für den Fall studiert worden, daß die beiderseitige Löslichkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Das Temperaturkonzentrationsdiagramm für die Schmelze beider Körper zeigt dann (Mischkrystallbildung und andere Komplikationen ausgeschlossen) die bekannte einfache Gestalt (Fig. 1).

Anderen Löslichkeitsverhältnissen ist man bisher nur selten und unvollständig experimentell näher getreten. Für den Fall, daß die Löslichkeit des Körpers *II* in *I* ein Minimum aufweist, wären theoretisch folgende vier Fälle konstruierbar:<sup>1</sup>

1. Das Minimum liegt im labilen Gebiet, die beiden Äste *I* und *II* der Schmelzkurve schneiden sich gegenläufig oberhalb des Minimums in einem eutektischen Punkt *E*. Dieser Fall unterscheidet sich in nichts von dem in Fig. 1 behandelten (Fig. 2).

2. Der Ast *II* schneidet den Ast *I* gleichläufig unterhalb des Minimums in einem eutektischen Punkt *E* (Fig. 3).

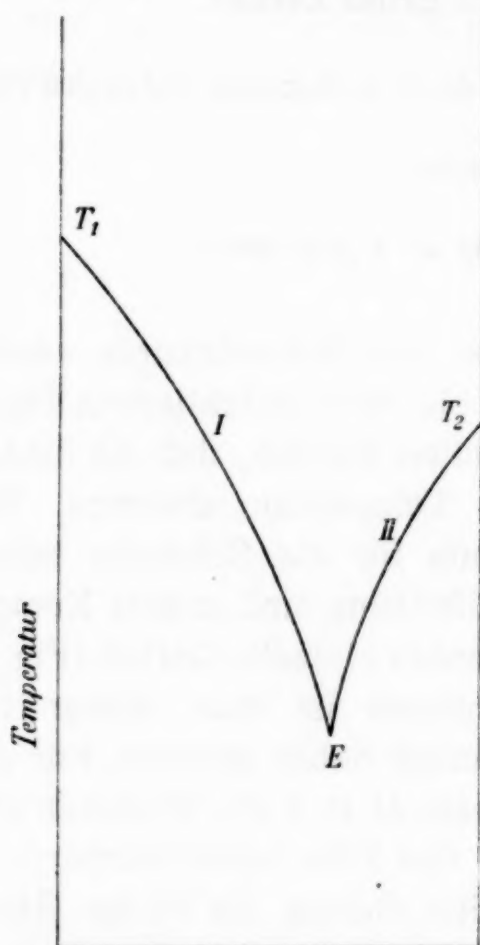
3. Wie Fall 2, nur sei der Ast *II* der steilere. Dieser Fall ist nur möglich im metastabilen Gebiet, da stets ein vorheriges Schneiden im Punkte *E'* (wie im Fall 2) stattfindet (Fig. 4).

---

<sup>1</sup> Zum Teil hat schon Rothmund auf diese Möglichkeiten hingewiesen. (Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, 1907, p. 39.)

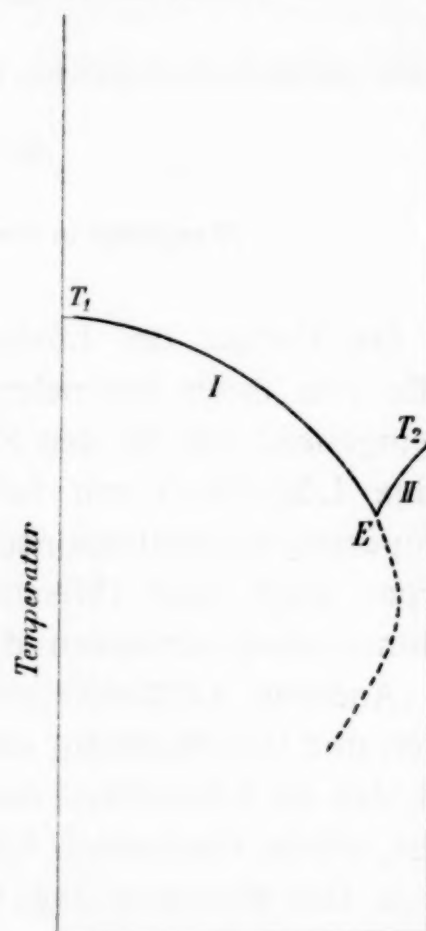
4. Die beiden Äste *I* und *II* schneiden sich überhaupt nicht (Fig. 5). Dieser Fall dürfte nicht realisierbar sein. Es wäre aber nicht auszuschließen, daß unter Umständen die Löslichkeit wieder bei tiefer Temperatur ein Maximum erreicht, so daß sich die beiden Äste *I* und *II* in dem eutektischen Punkte *E* schneiden würden (Fig. 6).

Für den Fall 2 (Fig. 3) ist — allerdings nur teilweise — das System Pyridin-Rhodankalium ein Beispiel. Wir haben dieses



Konzentration

Fig. 1.



Konzentration

Fig. 2.

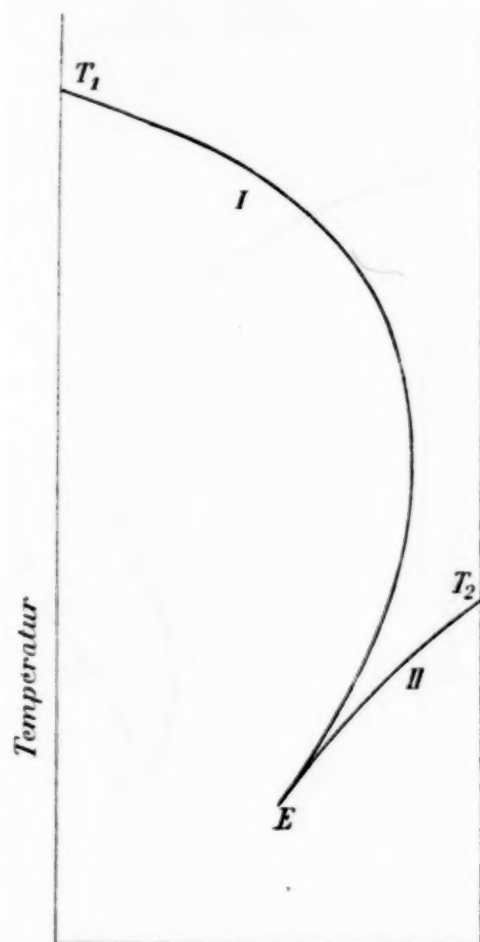
System deshalb gewählt, weil einerseits nicht viel Löslichkeitsbestimmungen von Substanzen existieren, deren Löslichkeit mit fallender Temperatur steigt, und weil wir andererseits das Wasser als Lösungsmittel ausgeschaltet haben wollten, um eventueller Hydratbildung auszuweichen. Auch war nach den vorliegenden Zahlen von Laszczynski<sup>1</sup> die Löslichkeit des Rhodankaliums in Pyridin nicht zu klein, ein Umstand, der

<sup>1</sup> Landolt-Börnstein's Tabellen, III. Aufl. (1905), p. 592.



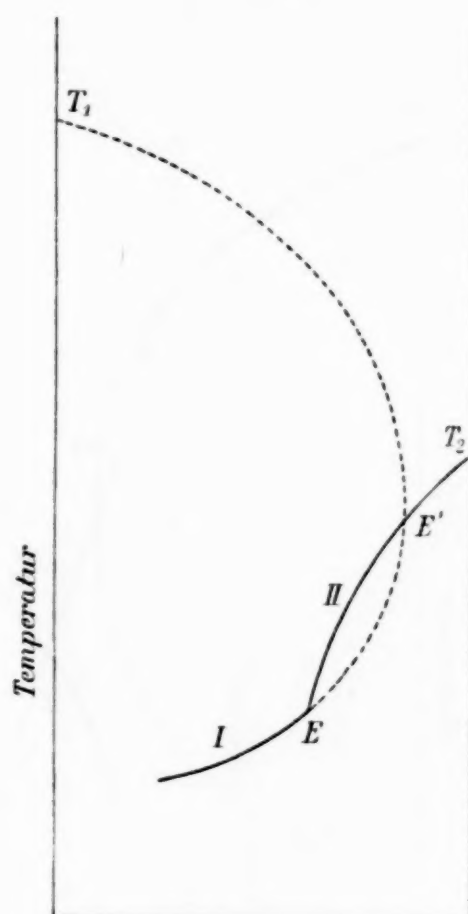
sich allerdings durch unsere Experimente als unrichtig erwiesen hat. Die Werte Laszczynski's sind viel zu groß; der Grund hierfür ist wohl der, daß das von ihm verwendete Pyridin noch Wasser enthielt.

Das für unsere Versuche verwendete Rhodankalium (Merck pro analysi) wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, mit Alkohol gefällt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum



Konzentration

Fig. 3.



Konzentration

Fig. 4.

getrocknet. Das Pyridin (aus dem Zinksalz) wurde 3 Stunden über Kalk am Rückflußkühler gekocht, 24 Stunden stehen gelassen und dann fraktioniert. Die Mittelfraktion wurde hierauf dreimal mit dem Dephlegmator nach Sidney Young durchfraktioniert und der konstant bei  $115.37^{\circ}$  (korr.) übergehende Teil für die Versuche verwendet. Der Gefrierpunkt des so gereinigten Pyridins lag bei  $-42^{\circ}$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Schmelzpunkt des Pyridins nach Timmermans  $-42.8^{\circ}$ , nach v. Zawidzki  $-42^{\circ}$ . Timmermans, Société Chimique de Belgique, Décembre 1908.

Die Bestimmungen wurden in kleinen, gut ausgetrockneten Glaskölbchen von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\text{ cm}^3$  Inhalt nach der bekannten synthetischen Methode von Alexejeff ausgeführt. Es wurde zuerst das Rhodankalium eingewogen, kurze Zeit bei  $100^\circ$  getrocknet, abermals gewogen, dann aus einer bereitgehaltenen Kapillarpipette das Pyridin zufließen gelassen, wieder gewogen und das Röhrchen zugeschmolzen. Das ganze wurde in einen

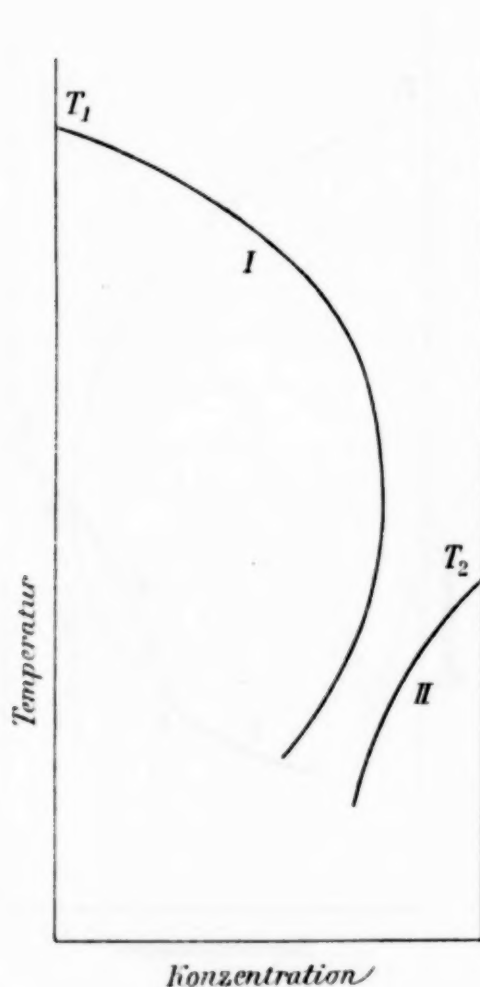


Fig. 5.

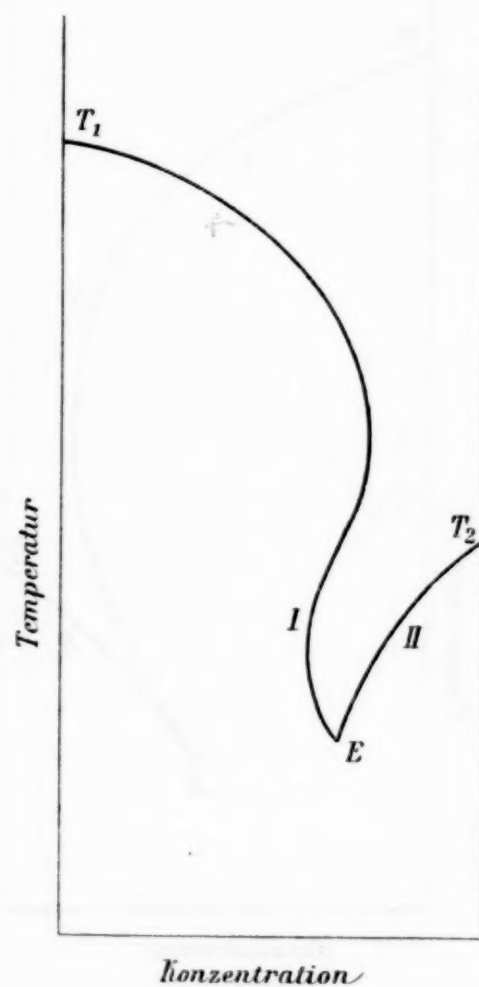


Fig. 6.

Rührer eingespannt und mittels eines Motors in einem Schwefelsäurebad heftig durchgeschüttelt. Als Lösungstemperatur wurde das Mittel genommen zwischen der Temperatur, bei der die Krystalle eben verschwinden, und jener, wo sie wieder auftreten.

Die in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Beobachtungen gehören verschiedenen Teilen der Schmelz- und Löslichkeitskurve an. Von dem Zweige Ia (vgl. Fig. 8), der Kurve für die Schmelzpunktserniedrigung des Rhodankaliums

durch Zusatz von Pyridin, wurde nur der Schmelzpunkt der reinen Substanz bestimmt, da sie in unserem Beispiel sehr kurz ist. *Ib*, der horizontal verlaufende Teil der Kurve, ent-

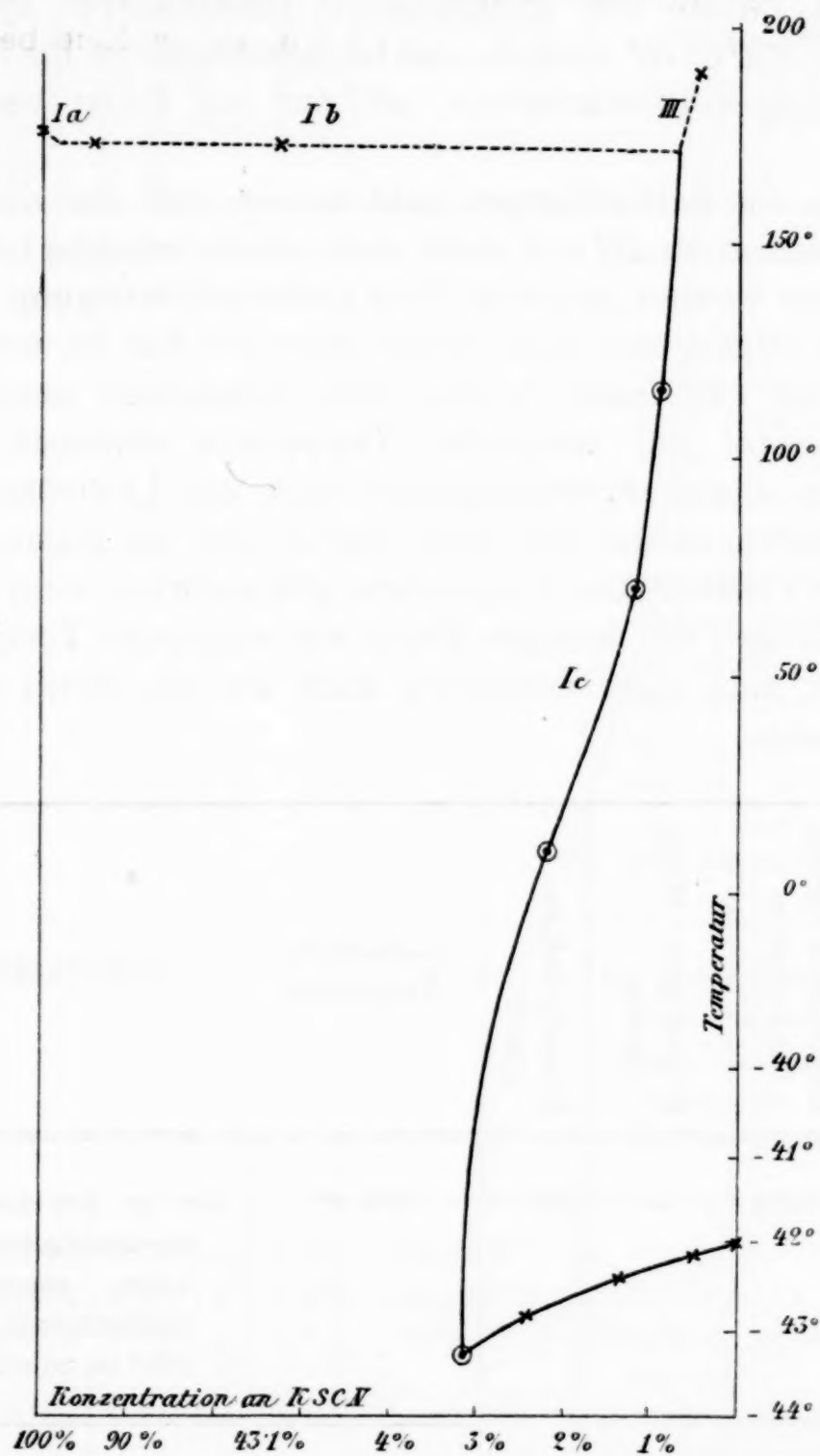


Fig. 7.

spricht dem Quadrupelpunkt: Pyridin flüssig, Rhodankalium flüssig, Rhodankalium fest und Dampf, also vier Phasen und zwei Komponenten demnach keine Freiheit, die Temperatur

bleibt konstant. *Ic* ist die Kurve für die Löslichkeit des festen Rhodankaliums in Pyridin (Bodenkörper Rhodankalium) und *II* die Kurve für die Gefrierpunktserniedrigung des Pyridins auf Zusatz von Rhodankalium (Bodenkörper Pyridin). Von der Kurve *III* endlich, der Löslichkeitskurve für Pyridin und flüssiges Rhodankalium, ist nur ein Punkt bestimmt worden.

Aus den Bestimmungen geht hervor, daß die Kurve *Ic* steiler verläuft als *III* und daher eine untere kritische Lösungstemperatur vorauszusehen ist. Eine einfache Überlegung würde übrigens zeigen, daß dies immer dann der Fall ist, wenn die Löslichkeit des festen Stoffes beim Schmelzen unter dem Lösungsmittel mit steigender Temperatur abnimmt; denn unterhalb dieses Schmelzpunktes muß die Löslichkeit des festen Stoffes, als des stabileren, kleiner sein als diejenige der flüssigen Phasen. (Das Umgekehrte gilt natürlich nicht. Wenn die Löslichkeit der flüssigen Phase mit steigender Temperatur abnimmt, muß nicht notwendig auch die des festen Stoffes abnehmen.)

	Eingewogene Menge Rhodankalium	Eingewogene Menge Pyridin	Prozentgehalt an KSCN	Beobachtete Temperatur	Bemerkungen
1 a)	beliebig	—	100	173·8°	Der in den Landolt-Börnstein'schen Tabellen angegebene Schmelzpunkt von 168° ist zu niedrig. <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Während des Druckes erschien das Referat über eine Abhandlung von H. Wassiljew (Chem. Zentralbl. 1910, II, 56), in der der Schmelzpunkt des Rhodankaliums mit 174·2° angegeben wird.



	Eingewogene Menge Rhodankalium	Eingewogene Menge Pyridin	Prozentgehalt an KSCN	Beobachtete Temperatur	Bemerkungen
I b)	0·6022 g 0·2305 g	0·0474 g 0·3041 g	92·7 43·1	172·9° 172·7°	Beim Schmelzen der Krystalle entstehen zwei flüssige Phasen, welche sich bis 200° nicht mischen. Der obere Teil der Schmelzkurve ist also nicht wie in Fig. 3 realisiert, sie wird vielmehr von der Löslichkeitskurve für Pyridin-flüssiges KSCN durchschnitten und verläuft horizontal bis zu sehr kleinen KSCN-Gehalten.
III	0·0044 g	1·1379 g	0·4	188·5°	Bei dieser Temperatur trennte sich die homogene Lösung in zwei Phasen, die sich bis 200° nicht mischten.
I c)	0·0089 g 0·0116 g 0·0218 g 0·0376 g	1·0912 g 0·9317 g 0·9651 g 1·1704 g	0·89 1·23 2·2 3·1	116—117° 70—71° zirka 10° —43·3°	Mittelwert zwischen 8 und 12°. Es blieb noch eine minimale Spur von KSCN ungelöst, der gefundene Punkt liegt sehr nahe dem eutektischen.

	Eingewogene Menge Rhodankalium	Eingewogene Menge Pyridin	Prozentgehalt an KSCN	Beobachtete Temperatur	Bemerkungen
	—	beliebig	—	—42°	Schmelzpunkt des reinen Pyridins.
	0·0245 g	4·8650 g	0·5	—42·1—42·2°	Diese Bestimmungen
	0·0657 g	4·8650 g	1·33	—42·4°	wurden direkt in
II	0·1197 g	4·8650 g	2·4	—42·8°	einem gut verschlossenen Reagensglas mit eingetauchtem Thermometer ausgeführt. <sup>1</sup>

Fig. 7 zeigt das aus obigen Werten konstruierte Schmelzdiagramm Pyridin-Rhodankalium, Fig. 8 die schematische vollständige Darstellung mit Berücksichtigung des Löslichkeitsringes für Pyridin und flüssiges Rhodankalium. Die experimentelle Realisierung ist unmöglich, weil man einerseits Temperaturen von über 200° in zugeschmolzenen Glasgefäßen schwierig erreichen kann und andererseits das System sich fast nicht unterkühlen läßt.

Nur auf eines sei noch kurz hingewiesen: Wenn man nach der gewöhnlichen Auffassung die Fälle der mit abnehmender Temperatur steigenden Löslichkeit als abnorme ansieht, verursacht durch irgendwelche chemische Einwirkung (hier Addition von Pyridin an Rhodankalium), so wäre in dem unteren Teile der Schmelzkurve im Falle der Bildung eines neuen Bodenkörpers ein Knick zu erwarten gewesen. Wir

<sup>1</sup> Um diese tiefen Temperaturen einige Zeit lang konstant zu erhalten, wurde von dem bekannten Kunstgriff Gebrauch gemacht, ein kleineres, mit Petroläther gefülltes Dewar'sches Gefäß in ein zweites, mit Kohlensäure-Alkoholgemisch gefülltes zu stellen und ersteres rasch auszupumpen, sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist.

konnten einen solchen nicht beobachten; doch ist immerhin die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß trotzdem einer existiert. In diesem Falle jedoch müßte der Winkel beim Knick sehr stumpf sein und könnte nur dann experimentell wirklich erhalten werden, wenn die Temperaturen genauer gemessen werden könnten, Messungen, die bei der langsamen

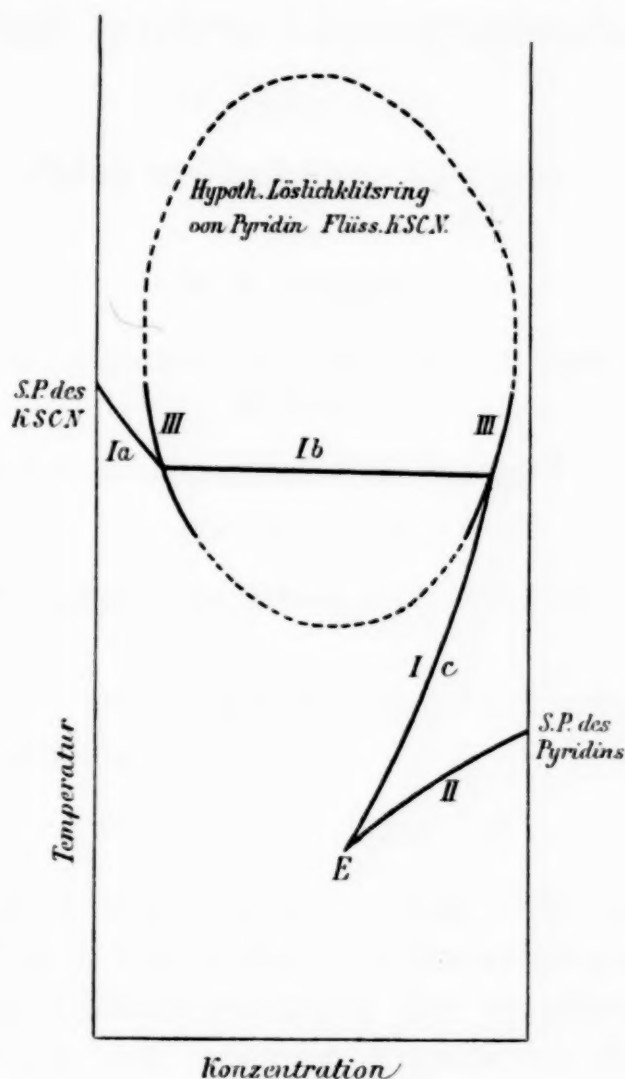


Fig. 8.

Einstellung des Gleichgewichtes bei tiefen Temperaturen ohne dies Schwierigkeiten genug bieten.

Es ist uns schließlich eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Rothmund, in dessen Institut vorliegende Arbeit im Juli 1909 ausgeführt worden ist, für sein lebenswürdiges Entgegenkommen unseren Dank auszusprechen.

The first of these is the fact that the population of the country is not uniformly distributed. It is more densely settled in the low-lying plains and valleys than in the high mountains and plateaus. This is due to a variety of causes, including the greater fertility of the soil, the more favorable climate, and the greater accessibility to the sea.

The second of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The third of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The fourth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The fifth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The sixth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The seventh of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The eighth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The ninth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The tenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The eleventh of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The twelfth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The thirteenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The fourteenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The fifteenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The sixteenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The seventeenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The eighteenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The nineteenth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.

The twentieth of these is the fact that the population is not uniformly distributed in the different parts of the country.



# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.

(IV. Mitteilung.)

## Phenol und methylierte Harnstoffe

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Aufnahmen durch die Herren **J. Daimer**, **F. Gugl** und **H. Lieb**.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Phenol bildet mit Harnstoff bekanntlich eine Verbindung der Zusammensetzung

2 Phenol und 1 Harnstoff,<sup>1</sup>

deren Existenzfeld von mir vor einiger Zeit aufgenommen worden war.<sup>2</sup> Durch Substitution der Methylgruppe im Phenol ändert sich die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen, indem alle drei isomeren Kresole mit Harnstoff Verbindungen im äquimolekularen Verhältnisse liefern.<sup>3</sup>

Es war nun von Interesse zu sehen, ob und welche Verbindungen Phenol mit den methylierten Harnstoffen eingeht.

Zu diesem Zwecke wurden nach der bekannten, von mir öfter beschriebenen Methode die Gleichgewichtsdiagramme fest-flüssig nachstehender drei binärer Systeme:

<sup>1</sup> Eckenroth, Jahresber. für Chemie, 1886, p. 548.

<sup>2</sup> R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 26, 138 (1906).

<sup>3</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 116. Bd., Abt. IIb, 4. Juli 1907.

1. Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff,
2. Phenol-Monomethylharnstoff,
3. Phenol-symmetrischer Dimethylharnstoff

aufgenommen.

Die betreffenden Versuchsdaten für das erstgenannte binäre System sind in Tabelle 1 mitgeteilt und in Fig. 1 graphisch dar-

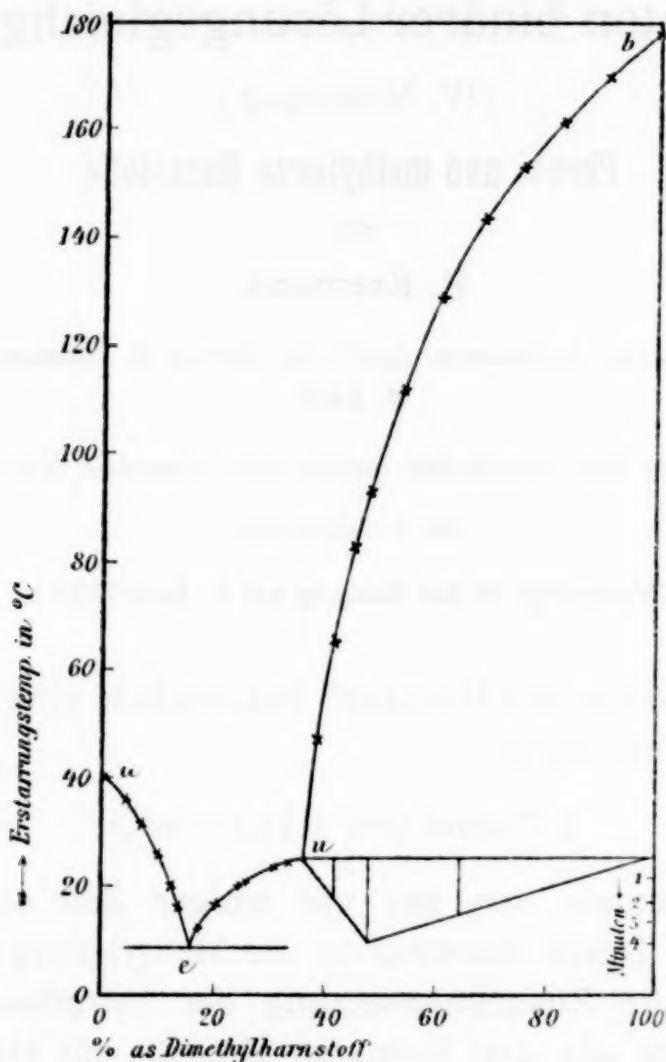


Fig. 1.

gestellt. Wie man aus letzterer sieht, zeigt das Gleichgewichtsdiagramm drei verschiedene Löslichkeitskurven, die

- von reinem Phenol: *ae*,
- von reinem Harnstoff: *bu*,
- von einer Verbindung von Phenol und Harnstoff: *eu*.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht ohne weiteres aus dem Diagramm zu entnehmen, da die Verbindung nicht ein Schmelzpunktmaximum aufweist, sondern einen

Tabelle 1.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff.

a) Menge asymmetrischer Dimethylharnstoff: 6·047 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	0·0	178°
0·615	9·2	170
1·272	17·4	162
2·020	25·0	153
2·749	31·2	144
3·902	39·2	129
5·139	46·0	112
6·569	52·1	92
7·282	54·7	83
8·588	58·7	65
9·951	62·2	47
12·066	66·5	25
13·633	69·3	24
17·457	74·2	21
20·726	77·4	18

b) Menge Phenol: 6·099 g.

Zusatz von asymmetrischem Dimethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	100·0	41·0°
0·239	96·7	37·0
0·492	93·4	32·0
0·780	90·0	26·0
1·163	85·8	16·5
1·472	32·6	9·0

c) Menge asymmetrischer Dimethylharnstoff: 2·039 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Resultate von Zeitabkühlungskurven
6·359	75·7	21·0	Primäre Ausscheidung einer Verbindung von Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff. Eutektische Haltzeit bei 9°.
7·955	79·6	18·0	
9·675	82·6	12·5	
10·412	83·6	11·0	
14·218	87·5	21·0	Primäre Phenolausscheidung. Eutektische Haltzeit bei 9°.

Umwandlungspunkt bei  $25.0$  bis  $25.5^{\circ}$  und einer Zusammensetzung von  $63\%$  Phenol und  $37\%$  asymmetrischem Dimethylharnstoff. Der eutektische Punkt der Verbindung liegt, wie im besonderen aus den in Tabelle 1c mitgeteilten Resultaten von qualitativen Zeitabkühlungskurven hervorgeht, bei  $+9^{\circ}$  und einer Zusammensetzung von  $84\%$  Phenol und  $16\%$  asymmetrischem Dimethylharnstoff.

Was nun die Zusammensetzung der Verbindung zwischen Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff anlangt, so konnte schon deshalb die Verbindung nicht aus 2 Phenol und 1 Dimethylharnstoff bestehen, da die diesbezügliche Konzentration ( $68.11\%$  Phenol und  $31.89\%$  Dimethylharnstoff) im aufsteigenden Aste der Löslichkeitskurve der Verbindung *en* liegt.

Es war also naheliegend, die Verbindungen ähnlich wie bei den Systemen Kresol-Harnstoff aus äquimolekularen Mengen Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff zusammengesetzt anzunehmen. Die in Tabelle 2 mitgeteilten Versuchsdaten mit gleichen Mengen verschieden zusammengesetzter Mischungen bestätigten diese Vermutung, indem die Haltzeit des Umwandlungspunktes für die äquimolekulare Mischung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff ( $51.64\%$  Phenol und  $48.56\%$  Dimethylharnstoff) ein Maximum wird. Es soll an dieser Stelle gleich bemerkt werden, daß schon in diesem System der der Verbindung angehörige Teil des Schmelzdiagramms *ue* nur schwer zu realisieren war, indem diese Mischungen große Neigung zur Unterkühlung zeigen; erst durch Abkühlung in einer Eis-Kochsalzmischung konnte Krystallisation erzielt werden. Nur durch Impfen mit den so erhaltenen Krystallen konnte dann die genaue Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig ermittelt, sowie die in Tabelle 2 mitgeteilten quantitativen Zeitabkühlungskurven mit Sicherheit aufgenommen werden.

Die Versuchsdaten für das System Monomethylharnstoff-Phenol sind in Tabelle 3 mitgeteilt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Während sich die Löslichkeitskurven von reinem Phenol *ae* (Tabelle 3b) und die von reinem Monomethylharnstoff *bu* (Tabelle 3a) ohne weiteres realisieren ließen, waren Mischungen



Tabelle 2.

**Zeitabkühlungskurven mit je 3 g verschiedener Phenol-  
asymmetrischer Dimethylharnstoffmischungen.**

Zusammensetzung der Mischung		Temperatur des Umwandlungs- punktes	Haltzeit desselben in Minuten
Prozent Phenol	Prozent asymmetrischer Dimethylharnstoff		
34·8	65·2	24·5	1·2
51·6	48·4	25·2	3·5
58·0	42·0	25·0	2·5

Tabelle 3.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Monomethylharnstoff  
und Phenol.**

a) Menge Monomethylharnstoff:

5·192 g.

Zusatz von Phenol	Gewichts- prozent Phenol	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig
0·000	0·0	98·0
0·345	6·2	93·0
0·739	12·5	89·0
1·467	22·0	81·0
1·997	27·7	77·0
2·659	34·0	70·0
3·872	42·7	55·5
5·262	50·4	43·0
6·363	55·0	31·0
7·336	58·4	16·0

b) Menge Phenol: 6·442 g.

Zusatz von Mono- methyl- harnstoff	Gewichts- prozent Phenol	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig
0·0	100·0	41·0
0·309	95·4	34·0
0·737	89·7	24·5
1·166	84·7	13·0
1·602	80·1	2·0

## c) Menge Monomethylharnstoff: 2·000 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig		Bemerkungen
		Galvanometerausschlag	Temperatur in Grad Celsius	
3·000	60·0	+25	8·3°	Krystallisation nur durch Impfen mit Krystallen der Verbindung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff erreichbar. Eutektische Krystallisation bei Galvanometeraussschlag $-21 = -7^{\circ}$ .
3·140	61·1	+23	7·7	
3·740	65·1	+14	4·7	
4·250	68·0	+6	2·0	
5·880	74·6	-15	-5·0	

## d) Resultate von Zeitabkühlungskurven mit verschiedenen Mischungen.

Menge Phenol	Menge Monomethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Beginn der Krystallisation		Eutektische, beziehungsweise Umwandlungshaltpunkte	
			Galvanometerausschlag	Temperatur	Galvanometerausschlag	Temperatur
3·508	1·412	71·8	-8	-2·7 <sup>1</sup>	-21	-7°
4·916	1·412	77·7	-18	-6·0 <sup>1</sup>	-21	-7
7·384	1·412	83·9	+39	+13·0 <sup>2</sup>	-21	-7
2·798	2·202	56·0	+7·5	+25·0 <sup>3</sup>	+24	+8 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Primäre Abscheidung von Verbindung Phenol-Monomethylharnstoff.  
<sup>2</sup> Primäre Abscheidung von Phenol.  
<sup>3</sup> Primäre Abscheidung von Monomethylharnstoff.  
<sup>4</sup> Umwandlungspunkt.

des Konzentrationsintervalles *eu* selbst beim Abkühlen in siedender Kohlensäure nicht zur Krystallisation zu bringen. Erst durch Impfen mit Krystallen der Verbindung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff gelang es, die hochgradige Unterkühlung aufzuheben und die Gleichgewichtstemperaturen des Konzentrationsintervalles *eu* festzulegen. Die diesbezüglichen Ablesungen erfolgten mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer. Drei Teilstriche der Skala entsprachen einem

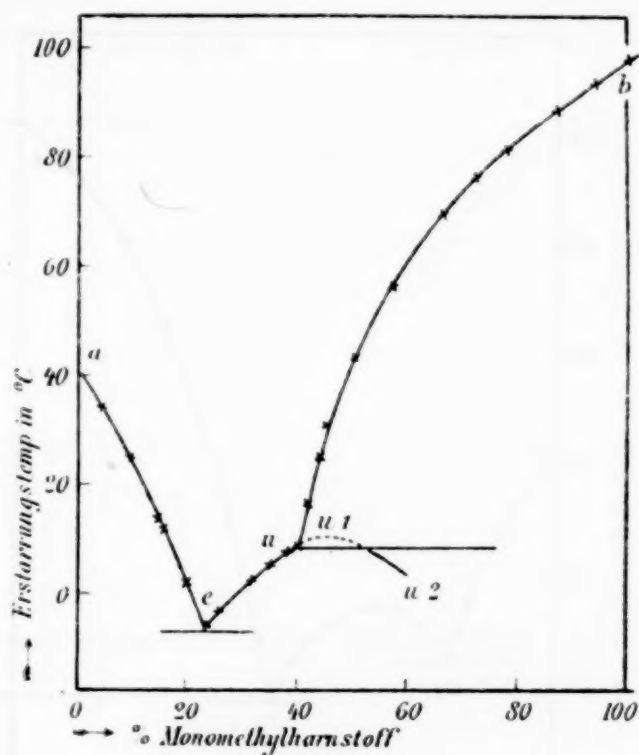


Fig. 2.

Grad Celsius, wie durch Eichung mit erstarrendem Quecksilber festgestellt wurde. Wie man aus Fig. 2 sieht, liegt in *eu* die Löslichkeitslinie einer Verbindung Phenol-Monomethylharnstoff mit einem Umwandlungspunkt *u* vor. Derselbe liegt, wie im besonderen aus den Daten der Tabelle 3 *c* und *d* hervorgeht, bei  $+8^{\circ}$  und einer Konzentration von 40% Monomethylharnstoff und 60% Phenol.

Der eutektische Punkt liegt bei  $-7^{\circ}$  und bei einer Konzentration von 23% Monomethylharnstoff und 77% Phenol.

Was die Zusammensetzung der Verbindung anlangt, so läßt sich dieselbe nicht wie früher aus quantitativen Zeitabkühlungskurven mit Sicherheit aufnehmen, da man infolge

der enormen Neigung zur Überkühlung Daten unter ganz vergleichbaren Bedingungen nicht erhält. Keinesfalls kann die Verbindung die Zusammensetzung 2 Phenol+1 Monomethylharnstoff haben, da eine Mischung dieser Zusammensetzung 71·75% Phenol und 38·25% Monomethylharnstoff im aufsteigenden Aste der Kurve  $eu$  liegt.

Durch extrapolatorische Verlängerung der Kurve  $eu$  gegen  $u_1$  und  $u_2$  (Fig. 2) ergibt sich aber, daß das hypothetische

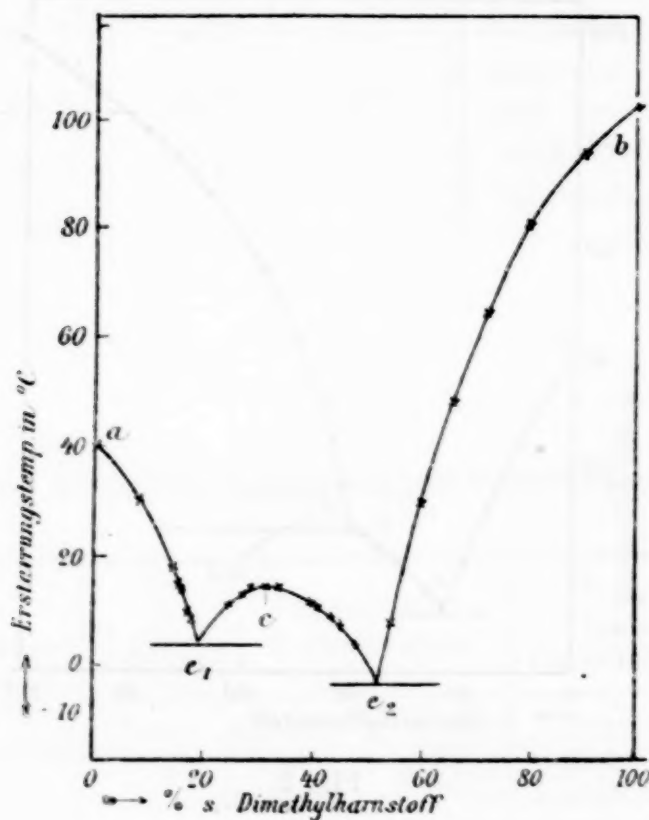


Fig. 3.

Maximum bei zirka 45% Monomethylharnstoff zu liegen kommt. Bei 44·05% Monomethylharnstoff liegt aber die Zusammensetzung einer äquimolekularen Mischung von Phenol-Monomethylharnstoff vor.

Wir können also mit einiger Sicherheit annehmen, daß Phenol und Monomethylharnstoff zu einer Verbindung im äquimolekularen Verhältnis zusammentreten.

Die beim System Phenol-symmetrischer Dimethylharnstoff gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 und in Fig. 3 graphisch dargestellt.



Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen symmetrischem Dimethylharnstoff und Phenol.

a) Menge symmetrischer Dimethylharnstoff: 6·000 g.

b) Menge Phenol: 6·759 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von symmetrischem Dimethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	0·0	102·0°	0·000	100·0	41°
0·678	10·2	93·0	0·665	91·0	30
1·431	19·3	80·0	1·269	84·2	14
2·333	28·0	64·0			
3·073	33·9	48·5			
3·970	39·8	31·0			
4·956	45·3	8·0—10·0			

c) Menge asymmetrischer Dimethylharnstoff: 2·5 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig		Bemerkungen
		Galvanometer ausschlag	Temperatur in Grad Celsius	
3·02	54·7	+21	7°	Krystallisation der Verbindung symmetrischer Dimethylharnstoff-Phenol nur durch Impfen mit Krystallen der Verbindung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff zu erzielen.
3·63	55·9	+25	8·3	
5·08	67·0	+40	13·3	
6·83	73·2	+38	12·7	
10·53	80·8	+9	3·0	Primäre Phenolabscheidung.
12·08	82·8	+24	8·0	
14·11	84·9	+45	15·0	

## d) Resultate von Zeitabkühlungskurven mit verschiedenen Mischungen.

Menge Phenol	Menge symmetrischer Dimethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Primäre Erstarrung		Bemerkungen
			Galvanometer ausschlag	Temperatur	
3·405	1·595	68·1	42	14·0	Konstanz bei 14·0°.
3·405	1·762	67·2	41	13·7	} Sinken der Temperatur.
3·405	2·245	60·3	35	11·7	
2·580	2·420	51·6	11	3·7	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich -9 = -3·0°.
3·554	2·420	59·5	32	10·7	
3·600	1·400	72·0	42	14·0	
4·889	1·400	76·0	34	11·3	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich +14 = +4·7°.
6·710	1·400	82·7	28	9·3	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich +15 = +5·0°.
8·748	1·400	86·2	55	18·3	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich +16 = +5·3°.

Auch hier waren nur die Löslichkeitskurven von reinem Phenol  $ae_1$  (Tabelle 4b) und von reinem symmetrischen Dimethylharnstoff  $be_2$  (Tabelle 4a) ohne weiteres festzulegen, während Mischungen des Intervalles  $e_1e_2$  auch nicht in siedender Kohlensäure erstarrten, sondern nur nach Impfen mit einer der beiden früher erwähnten Verbindungen.

Die zur Festlegung der Kurve  $e_1ce_2$  aufgenommenen Daten, wie sie im besonderen in Tabelle 4c und d mitgeteilt sind, wurden wie früher durch Ablesung mit Spiegelgalvanometer und Thermoelement erhalten. Man sieht, daß die Löslichkeitskurve der Verbindung zwischen symmetrischem Dimethylharnstoff-Phenol ein Maximum  $c$  bei +14° aufweist, das bei einer Konzentration von rund 32% Dimethylharnstoff liegt.

Aus dieser Tatsache läßt sich ohne weiteres entnehmen, daß in diesem Falle die Verbindung aus 2 Mol Phenol und 1 Mol asymmetrischem Dimethylharnstoff besteht; denn die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht 31·89% Monomethylharnstoff und 68·11% Phenol.

Der eutektische Punkt zwischen Phenol und der Verbindung liegt bei  $+5^{\circ}$  und einer Konzentration von 19% symmetrischem Dimethylharnstoff, der zwischen der Verbindung und symmetrischem Dimethylharnstoff bei  $-3^{\circ}$  und 53% Dimethylharnstoff.

Als Resultat vorliegender Untersuchungen wäre hervorzuheben, daß von den methylierten Harnstoffen nur symmetrischer Dimethylharnstoff eine Verbindung mit 2 Mol Phenol liefert, wie der Harnstoff selbst, während der asymmetrische Dimethylharnstoff und Monomethylharnstoff nur mit 1 Mol Phenol zu Verbindungen zusammentreten.

Da man in den beiden letzten Fällen von einer asymmetrischen Substitution im Harnstoff reden kann, kann man hierin eine Bestätigung sehen für die seinerzeit bei den verschiedenen Dinitrotoluolen bemerkte Erscheinung,<sup>1</sup> daß asymmetrische Substitution die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen verringert, was bei symmetrischer Substitution nicht der Fall ist.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 125 (1906).





# Über die binären Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Nitroaniline

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen der Herren **J. Geba** und **F. Noss.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit haben J. Tingle und F. Roelker<sup>1</sup> zu praktischen Zwecken Schmelzpunktsbestimmungen mit kleinen Mengen je zweier isomerer Nitroaniline ausgeführt.

Für die Systeme

*o*- und *m*-Nitroanilin

*p*- und *m*-Nitroanilin,

haben die Verfasser Schmelzdiagramme konstruiert, wie sie in Fig. 1, beziehungsweise 2 durch gestrichelte Linien verzeichnet sind. Die Verfasser schließen zwar, daß in beiden Fällen nur je ein eutektischer Punkt vorkommt, bei Betrachtung des Diagrammes *m*- und *o*-Nitroanilin (Fig. 1) jedoch sieht man, daß dasselbe nach Tingle und Roelker im Konzentrationsintervall von zirka 30 bis zirka 80% *o*-Nitroanilin ein nahezu gerades Stück der Schmelzlinien  $e_1 e_2$  aufweisen würde. Dieser Umstand würde aber darauf hinweisen, daß wir es mit einer Verbindung beider Stoffe zu tun hätten, die im Schmelzfluß praktisch vollständig dissoziiert wäre. Es wäre von besonderem Interesse gewesen, ein zweites Beispiel dieses Falles zu realisieren, da bislang nur ein einziger solcher Fall am System Naphthalin-*m*-Dinitrobenzol von mir aufgefunden worden war.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Journ. Am. Chem. Soc., 30, 822.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 1271 (1904).

Zu diesem Zwecke wurden für je 10 g von binären Mischungen verschiedener Zusammensetzungen der drei Systeme

*o*- und *m*-Nitroanilin,

*p*- und *m*-Nitroanilin,

*p*- und *o*-Nitroanilin

Zeitabkühlungskurven aufgenommen.

Die Resultate derselben sind in den Tabellen 1 bis 3 niedergelegt und in Fig. 1 bis 3 veranschaulicht. Die Verbindungs-

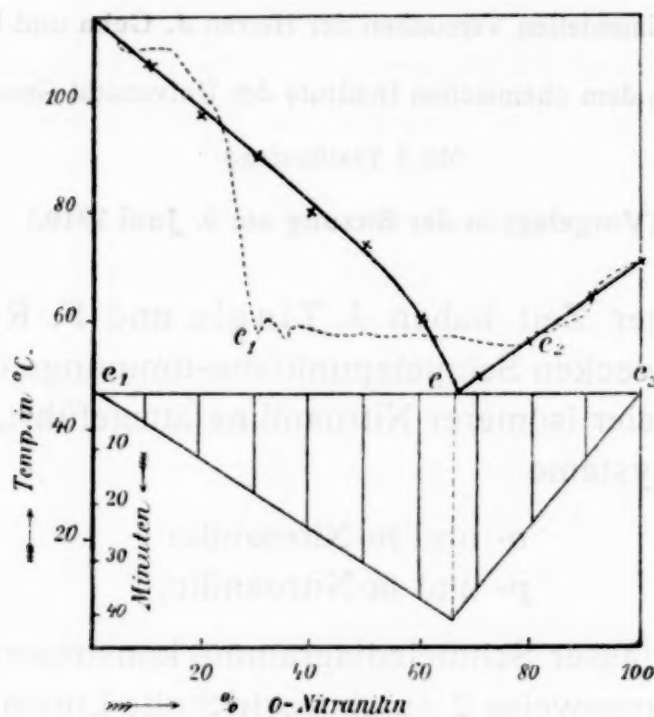


Fig. 1.

linien der Beginnpunkte der Krystallisation (Spalte 3 der Tabellen) gibt die Gleichgewichtskurven fest-flüssig. Die Haltpunkte der eutektischen Krystallisation (Spalte 4) liegen praktisch stets bei der gleichen Temperatur, ihre Verbindungslinie stellt in jedem der drei untersuchten Fälle nur je eine eutektische Horizontale  $e_1 e_2$  dar. In keinem der drei untersuchten Fälle haben wir es daher mit Anzeichen für die Existenz irgendeiner Verbindung oder der Bildung fester Lösungen zu tun. Das Maximum der Haltzeiten der eutektischen Krystallisation liegt stets, wie die Theorie es verlangt, beim Schnittpunkt der Schmelzlinien der beiden Komponenten des Systems. Der eutektische Punkt liegt also für das System

*o*- und *m*-Nitroanilin bei 47° und 66% *o*-Nitroanilin,

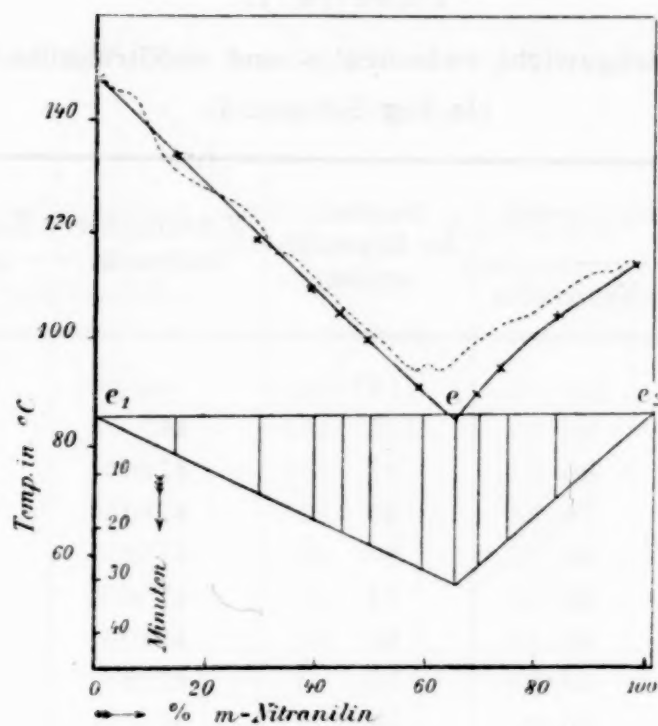


Fig. 2.

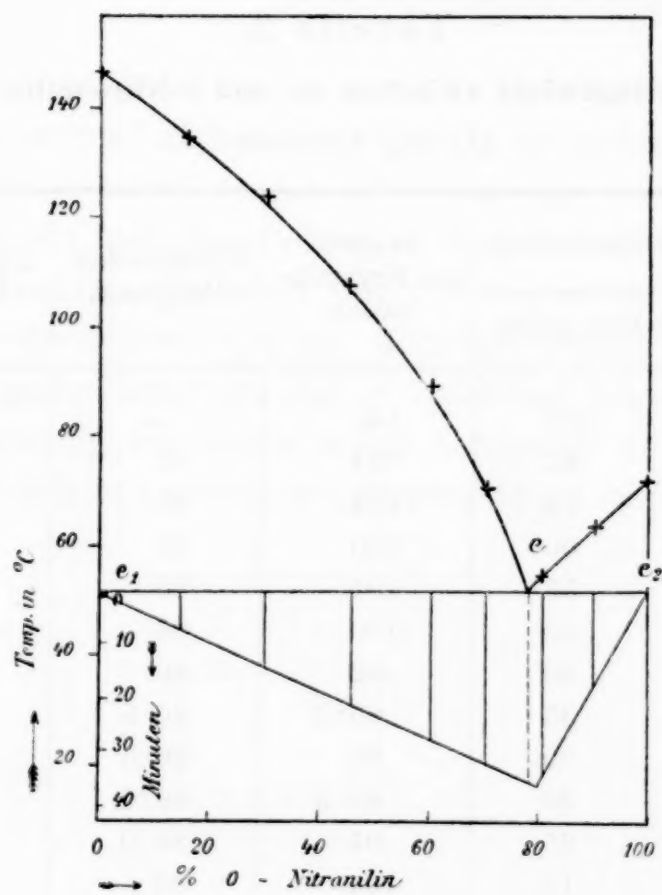


Fig. 3.

Tabelle 1.  
Gleichgewicht zwischen *o*- und *m*-Nitroanilin.  
(Je 10 g Substanz.)

Gewicht (Molekülprozent)		Beginn der Krystalli- sation	Eutektischer Haltpunkt	Zeit desselben in Minuten
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>p</i> -Nitroanilin			
0	100	114°	—	—
10	90	105	46°	5
20	80	97	47·0	10
30	70	90	47·0	17
40	60	80	47·0	22
50	50	74	47·0	31
60	40	60	47·0	38
70	30·0	50	47·5	35
80·0	20·0	56·5	47	22
90·0	10·0	63	46	10
100·0	0·0	71	—	—

Tabelle 2.  
Gleichgewicht zwischen *m*- und *p*-Nitroanilin.  
(Je 10 g Substanz.)

Gewicht (Molekülprozent)		Beginn der Krystalli- sation	Eutektischer Haltpunkt	Zeit desselben in Minuten
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>p</i> -Nitroanilin			
0	100	147	—	—
15	85	134	85	7
30	70	118	86	13
40	60	109	86	16
45	55	105	86	19
50	50	100	86	25
60	40	92	86	28
65	35	86·5	86·5	30
70	30	89	86·5	26
70	30	88·5	86·0	26
75	25	94	86·0	22
85	15	104	86	16
100	0	114	—	—



Tabelle 3.

Gleichgewicht zwischen *o*- und *p*-Nitroanilin.

(Je 10 g Substanz.)

Gewicht (Molekülprozent)		Beginn der Krystalli- sation	Eutektischer Haltpunkt	Zeit desselben in Minuten
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>p</i> -Nitroanilin			
0·0	100·0	147°	—	—
15·0	85·0	134	52	8
30·0	70·0	124	52	15
45·0	55·0	108	52	22
60·0	40·0	89	52	26
70·0	30·0	70	52	32
80·0	20·0	55	52	35
90·0	10·0	64	53	20
100·0	0·0	71	—	—

für das System

*m*- und *p*-Nitroanilin bei 86° und 66% *m*-Nitroanilin,  
für das System*o*- und *p*-Nitroanilin bei 52° und 78% *o*-Nitroanilin.

Die Unregelmäßigkeiten, die die Schmelzkurven zeigen, die aus den Daten von Tingle und Roelker konstruiert sind, sind eben darauf zurückzuführen, daß genannte Autoren nur mit kleinen Mengen arbeiteten und die »Schmelzpunkte« nach der in der organischen Chemie üblichen Praxis bestimmten. Dieselben zeigen neuerdings, daß es bei dieser Art von Schmelzpunktsbestimmung, vor allem wenn Gemenge vorliegen, sehr schwer ist, wirkliche Gleichgewichtspunkte zu realisieren.



# Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Pyrens

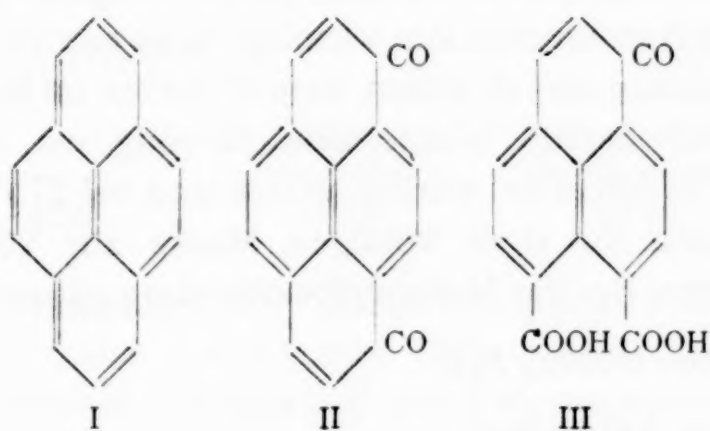
von

stud. chem. **Egon Langstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Auf Grund der Untersuchungen Goldschmiedt's<sup>1</sup> hat es sich als sicher herausgestellt, daß das Pyren Eigenfarbe besitzt und ihm folgende chinoide Strukturformel I zuzuerkennen ist:



Aus dieser Formel ergibt sich eine asymmetrische Struktur für das Chinon II und die Pyrensäure III. Da diese nicht durch experimentelle Beweise gestützt ist, unternahm ich es über Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, einen solchen zu liefern.

Dies konnte durch den Nachweis der Existenz zweier isomerer Pyrenestersäuren geschehen.

<sup>1</sup> Annalen, 351, 218 (1907).

### Isomere Pyrenestersäuren.

Zur Darstellung eines sauren Äthylesters wurden 2 g fein zerriebenes Pyrensäureanhydrid, welches bei 100° getrocknet war, mit einem Überschusse absoluten Äthylalkohols mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach zirka 6 bis 8 Stunden war Lösung eingetreten; es wurde im Vakuum eingengt und so ein krystallinischer Körper erhalten, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Äthoxylbestimmung ergab einen etwas zu niedrigen Wert. Da wiederholte Versuche, den Äthylester in reinem Zustande zu erhalten, fehlschlagen, wurde, in der Hoffnung auf besseren Erfolg, der Methylester dargestellt.

2 g des durch Umkrystallisieren gereinigten Anhydrids wurden mit zirka 300 g absolutem, über Natrium destillierten Methylalkohol 6 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die goldgelbe Lösung wurde im Vakuum (20 mm bei 26 bis 28°) abdestilliert, wobei ein hellgelber, krystallinischer Körper ausfiel, der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol ziemlich große, nadelförmige, oft in Büschel zusammengestellte Krystalle ergab, die in Natriumcarbonat vermöge ihres sauren Charakters unter Aufbrausen löslich waren. Beim Erhitzen im Kapillarrohre trat bei 200° bereits leichte Braunfärbung ein, die bei zunehmender Temperatur stärker wurde und bei 275° unter Zusammensintern zu einer kohligen Masse zur völligen Zersetzung führte. Bei der Methoxylbestimmung gaben

0.2734 g Substanz 0.2370 g AgJ.

Daher in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5$
OCH <sub>3</sub> .....	11.4	11.0

Um die zweite Estersäure zu erhalten, die ich zur Unterscheidung von der eben beschriebenen, die als  $\alpha$ -Ester bezeichnet wurde,  $\beta$ -Ester nenne, wurde folgendermaßen verfahren:

2 g der auf dem Weg über das Anhydrid gereinigten, fein zerriebenen Säure wurden mit zirka 25 cm<sup>3</sup> absolutem Methyl-



alkohol unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bis zur eintretenden Lösung gekocht. Die hierzu erforderliche Zeit von 6 bis 8 Stunden schien deshalb unvorteilhaft zu sein, weil hierdurch die Möglichkeit der Anhydridbildung, somit des Entstehens des  $\alpha$ -Esters gegeben war. Die Alkoholmenge wurde daher auf  $200\text{ cm}^3$  erhöht und auf diese Weise war bereits nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden Lösung mit ziemlich dunkler Farbe zu erzielen. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum eingeengt, wobei ein gelbgrün gefärbter, krystallinischer Körper ausfiel, der, mit kaltem Alkohol extrahiert, eine Lösung von eigentümlichem, emulsionsartigen Aussehen ergab. Nach dem Abfiltrieren, durch langsames Eindampfen zur Krystallisation gebracht, schieden sich äußerst feine, stets in Drusen zusammengestellte Nadelchen ab, die trotz mehrfachen Umkrystallisierens stets in gleicher Form auftraten und in Natriumcarbonat leicht unter Aufbrausen löslich waren. Aus der Mutterlauge krystallisierten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ester nebeneinander aus. Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werte:

0.2280 g Substanz gaben 0.1930 g AgJ.

Daher in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$
$\text{OCH}_3$ .....	11.17	11.00

Die Bestimmung des Zersetzungspunktes ergab gegenüber dem  $\alpha$ -Ester keine große Differenz, da lediglich eine rascher zunehmende Bräunung des  $\beta$ -Esters festzustellen war.

Ein deutlicher Unterschied ergab sich aus der Löslichkeitsbestimmung. Die fein zerriebenen Ester wurden mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Alkoholmengen während 10 Stunden bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen und die so erhaltenen gesättigten Lösungen unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, die einen Verlust an Lösungsmittel verhindern sollten, filtriert. Je  $7\text{ cm}^3$  wurden in tarierten Glasschalen vorsichtig eingedampft und ergaben nach dem Trocknen im Exsikkator an Rückstand nachstehende Mengen:

$\alpha$ -Estersäure = 0·0351 g,

$\beta$ -Estersäure = 0·0740 g,

entsprechend einer Löslichkeit in Prozenten von:

$\alpha$ -Estersäure = 0·501%,

$\beta$ -Estersäure = 1·057%.

Die Löslichkeiten der beiden Estersäuren in Alkohol verhalten sich demnach rund wie 1 : 2.

Die beiden isomeren sauren Ester unterscheiden sich demnach in folgenden Punkten:

1. Der  $\alpha$ -Ester krystallisiert in großen, nadelförmigen Krystallen, die meist einzeln, doch auch öfter in Büscheln zusammengestellt sind, während der  $\beta$ -Ester stets in äußerst feinen, zu Drusen zusammengeordneten Nadelchen erhalten wurde.

2. Während die Farbe des  $\alpha$ -Esters goldgelb ist, ist die des  $\beta$ -Esters gelbgrün, die Lösung des  $\alpha$ -Esters ist goldgelb, die des  $\beta$ -Esters braungrün.

3. Die Löslichkeit des  $\beta$ -Esters ist doppelt so groß als die des  $\alpha$ -Esters.

4. Beim Erhitzen bräunt sich der  $\beta$ -Ester rascher als der  $\alpha$ -Ester und die Zersetzung schreitet rascher fort.

Auf Grund der Existenz isomerer Estersäuren der Pyrensäure erscheint die unsymmetrische Formel dieser Säure sowie des Pyrenketons und des Pyrenchinons sichergestellt.

### Reduktion der Pyrensäure.

5 g fein zerriebene Pyrensäure, 40 cm<sup>3</sup> JH (spezifisches Gewicht 1·96) und 1 g roter Phosphor wurden 5 Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste an der Pumpe filtriert und mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde zur Entfernung des roten Phosphors mit heißem Benzol extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Benzols zurückbleibende braune Extrakt wurde mit Alkohol, in welchem er sich erst nach 2 bis 3 Stunden löste, unter Zusatz von Tierkohle mehrere Stunden gekocht und die Lösung rasch filtriert.

Nach mehrmaliger derartiger Behandlung erhielt ich weiße, seidenglänzende Nadeln, die sich beim Erhitzen im Kapillarrohre bei zirka  $260^{\circ}$  unter Auftreten einer dunkelblauen Farbe zersetzten.

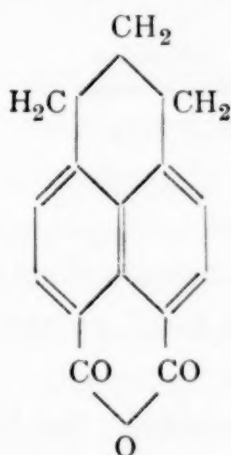
Die Analyse ergab nachstehende Werte:

0.2085 g Substanz gaben 0.5778 g Kohlendioxyd und 0.0813 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$
C .....	75.58	75.63
H .....	4.36	4.20

Der Körper von der Formel  $C_{15}H_{10}O_3$  ist aus dem Anhydride der Pyrensäure hervorgegangen, wobei der Carbonylsauerstoff durch 2 Wasserstoffatome vertreten ist und außerdem 2 weitere Wasserstoffatome eingetreten sind. Ich habe mich für die nachstehende Formel entschieden, welche den Eintritt sämtlicher Wasserstoffatome im oberen Kerne annimmt, weil durch die im nachfolgenden begründete Struktur des aus der Säure erhaltenen Kohlenwasserstoffes ein Rückschluß auf diese gestattet ist.



Die Baeyer'sche Probe läßt keine Entscheidung zu, da der Körper durch Permanganat leicht oxydiert wird. Daß beim Kochen mit Alkohol nicht, wie zu erwarten war, der Ester entstand, hat eine Analogie bei der Naphthalsäure, welche mit der vorliegenden Säure strukturverwandt ist. Das reduzierte Anhydrid der Pyrensäure, das als Peritrimethylenaphthalsäureanhydrid zu bezeichnen ist, zeigt folgende Eigenschaften: Es ist vollkommen weiß, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure



mit ungemein starker, blauer Fluoreszenz, die speziell in extremer Verdünnung sehr augenfällig ist.<sup>1</sup> Auch in alkoholischer Lösung fluoresziert es stark in grüner Farbe. Bei vorsichtigem Erwärmen bildet der Körper schwer und unter teilweiser Zersetzung ein krystallinisches, weißes Sublimat. Zur Darstellung der reduzierten Säure aus dem Anhydrid wurde letzteres in  $\frac{1}{10}$  normaler KOH unter schwachem Erwärmen gelöst. Der durch die äquivalente Säuremenge gefällte amorphe Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, wohl unter Bildung des Anhydrids, denn er löst sich nicht mehr in Natriumcarbonat und Ammoniak. Es wurde daher der amorphe Niederschlag kalt filtriert, in halbnormalem Ammoniak gelöst, auf 50° erwärmt und mit der äquivalenten Säuremenge gefällt. Da er sich bei dieser Temperatur zusammenballte, ließ er sich leicht filtrieren. In Ammoniak und Natriumcarbonat war er leicht löslich.

Bei der Analyse ergaben sich nachstehende Werte:

0.2000 g Substanz gaben 0.5144 g Kohlendioxyd und 0.0849 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$
C .....	70.14	70.31
H .....	4.75	4.69

Der Säure  $C_{15}H_{12}O_4$ , die als Peritrimethylenaphthalsäure bezeichnet werden muß, entspricht eine analoge Formel wie dem Anhydrid.

Die reine Säure ist weiß, ihr Kaliumsalz fluoresziert in Lösung stark grün. Die nachstehend angeführten Salze wurden aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes dargestellt. Bei der Fällung mit Kupferacetat erhält man ein lichtgrünes Produkt, das erst beim Kochen krystallinisch wird und nach dem Ergebnis der Analyse ein Gemisch von basischem und neutralem Salze darstellt.

<sup>1</sup> Auch die Lösungen der Naphthalsäure fluoreszieren stark.



Das Bariumsalz, durch Fällern mit Bariumchlorid erhalten, ist ebenso wie das durch Silbernitrat ausgefällte Silbersalz nicht krystallinisch und besitzt einen leichten gelben Stich.

Da zu erwarten stand, daß die Hydrierung der Pyrensäure mittels Natriumamalgam gemäßigter als mit Jodwasserstoffsäure verlaufen werde, wurde ein dahinzielender Versuch unternommen. 1 g Säure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und dreimal mit je 20 g Natriumamalgam (3%) behandelt. Die dunkelbraune Lösung schied auf Zusatz von Schwefelsäure rotbraune Flocken ab, die sich in heißem Wasser, Alkohol und Natriumcarbonat leicht, schwer in Benzol lösten. Beim Erhitzen auf 160° bräunte sich der Körper und zersetzte sich bei höherer Temperatur. Eine Reinigung mit Bleiacetat mißglückte, da sich das Reaktionsprodukt nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen harzig ausschied.

Ein Versuch, durch Zinkstaubdestillation mit CaO-Zusatz im Wasserstoffstrome die Pyrensäure zu reduzieren und gleichzeitig Carboxyl abzuspalten, ergab keine befriedigenden Resultate.

#### Peritrimethylenaphthalin.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes aus der hydrierten Säure wurde das Bariumsalz mit Calciumoxyd gemischt der trockenen Destillation unterworfen. Es wurde aus kurzen, vorne mit Eis gekühlten Verbrennungsröhren im Vakuum in Wasserstoffatmosphäre destilliert, wobei stets nur je 1 g Substanz angewendet wurde. Das Reaktionsprodukt bestand zum Teil aus einem hellgelben Sublimat, speziell im vorderen Teile der Röhre, zum Teil aus einem dunkleren, krystallinischen Körper, der sich aus dem an den wärmeren Stellen geschmolzenen Reaktionsprodukte abschied. Beide erwiesen sich nach dem Schmelzpunkte identisch. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Kohlenwasserstoff in weißen, seiden-glänzenden Krystallblättchen erhalten, während die Verunreinigungen in Form öliger Tropfen zurückblieben. Der Körper schmilzt scharf bei 68 bis 69°. Beim Stehen an der Luft färbt er sich bald gelb und der Schmelzpunkt sinkt um 10°, wohl infolge von Sauerstoffaufnahme. Diese Erscheinung

haben Graebe und Guye<sup>1</sup> bei dem Tetrahydronaphthalin beobachtet und sie konnten die fortschreitende Oxydation durch Analysen nachweisen. Bamberger und Kitschelt<sup>2</sup> bemerken auch, daß Tetrahydronaphthalin, das vielleicht verschieden ist von dem vorstehenden, gegen Sauerstoff sehr empfindlich ist und sich an der Luft schon nach wenigen Stunden gelb färbt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1511 g Substanz gaben 0.5149 g Kohlendioxyd.<sup>3</sup>

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}$
C .....	92.93	92.86
H .....	—	7.14

Die Formel  $C_{13}H_{12}$  ist auf Grund des gefundenen Kohlenstoffgehaltes unzweifelhaft richtig, da sich für den Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{10}$ , dessen Bildung ebenfalls in Betracht kommen könnte, ein Kohlenstoffgehalt von 94.0% ergibt. Die fehlende Wasserbestimmung fällt überdies nicht allzusehr ins Gewicht, da die für die reduzierte Säure gefundene Wasserstoffzahl, aus welcher der Kohlenwasserstoff entstanden ist, mit der berechneten nahezu genau übereinstimmt.

Der Kohlenwasserstoff gab beim Vermischen seiner heißen alkoholischen Lösung mit einer solchen von Pikrinsäure nach erfolgter Abkühlung ein rotes Pikrat in Form von seiden-glänzenden Nadeln, die sich bei 80° bräunen und bei 127° ohne Zersetzung schmelzen. Das Auftreten dieser Verbindung ist für die Feststellung der Struktur des Kohlenwasserstoffes von großer Bedeutung.

Nach den Angaben Beilstein's<sup>4</sup> geben Naphthalindi-, -tetra- und -hexahydrür keine Pikrinsäureverbindungen. Bezüglich des Tetrahydrürs findet sich allerdings eine gegen-teilige Angabe in einer Arbeit Graebe's,<sup>5</sup> in welcher von der

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 16, 3028 (1883).

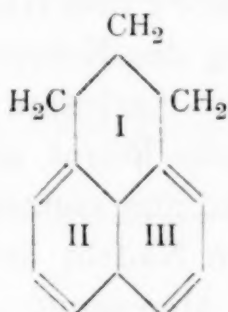
<sup>2</sup> Ebenda, 23, 1561 (1890).

<sup>3</sup> Die Wasserbestimmung ging leider verloren.

<sup>4</sup> Beilstein, II, 183, 184.

<sup>5</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 5, 679 (1872).

leichten Darstellung eines Pikrates gesprochen wird, doch ist diese Verbindung weder beschrieben, noch durch Analysen belegt. Kein Autor, der später mit Naphthalintetrahydrür zu tun hatte, hat mehr eines Pikrates des Kohlenwasserstoffes Erwähnung getan. Für die Frage nach der Struktur des neuen Kohlenwasserstoffes ist es ohne Belang, gleichviel, wie es sich damit tatsächlich verhält. Es kann ihm aus Gründen, die im nachstehenden dargelegt werden sollen, die Struktur eines Peritrimethylnaphthalins



zugeschrieben werden.

Bei der Reduktion der Pyrensäure (Formel III auf p. 861) wird der Carbonylsauerstoff durch 2 Wasserstoffatome ersetzt und weitere 2 addiert. Diese können sich entweder an die doppelte Bindung desselben Kernes (I) oder an einen der beiden Benzolkerne des Naphthalins (II oder III) anlagern.

Im ersten Falle bleibt der Naphthalinkern erhalten, aber jeder seiner Benzolkerne bildet mit dem Ring I ein Tetrahydronaphthalin; diese Strukturformel entspricht einem Ringhomologen des Acenaphthens, welches selbst auch ein Pikrat bildet. Im zweiten Falle würden von den drei konjugierten Benzolen zwei dihydriert sein. Jeder dieser Komplexe würde mit dem allein noch vorhandenen Benzolring ein Dihydronaphthalin bilden und dieses bildet kein Pikrat.

Obiges Strukturbild hat demnach alle Wahrscheinlichkeit für sich.

#### Diperiditrimethylnaphthalin.

Graebe<sup>1</sup> ist es nicht gelungen, ein Pikrat des von ihm zuerst dargestellten Pyrenhexahydrürs  $C_{16}H_{16}$  zu gewinnen. Da

<sup>1</sup> Annalen, 158, 285 (1871).



es am wahrscheinlichsten schien, daß dieser Kohlenwasserstoff eine analoge Struktur wie der Körper  $C_{13}H_{12}$  besitze, war zu erwarten, daß er eine solche zu bilden vermag. Ich habe deshalb die Angabe Graebe's überprüft und sie nicht bestätigt gefunden.

Das Pyrenhexahydrür, welches ich nach Angabe Goldschmiedt's<sup>1</sup> durch Reduktion von Pyren mit Natrium in heißer amylalkoholischer Lösung darstellte, war blendendweiß; es hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 129 bis 130° (Graebe und Goldschmiedt 127°). Die heiße alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffes färbte sich auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung rotbraun, ohne jedoch beim Abkühlen ein Pikrat auszuscheiden. Bei Überschuß von Pikrinsäure und aus konzentrierterer Lösung konnte ich ein rotes, in schönen Nadeln krystallisierendes Pikrat erhalten, welches schnell abgesaugt den Schmelzpunkt 119° aufwies. Beim Umkrystallisieren zersetzte es sich sofort, so daß von einer weiteren Reinigung Abstand genommen werden mußte. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Da demnach das Auftreten des Pikrats in Übereinstimmung mit der Existenz eines nichthydrierten Naphthalinkernes steht, ist dem Pyrenhexahydrür die Struktur eines Diperiditrimethylen-naphthalins zuzuerkennen.

Zum Schlusse muß ich noch erwähnen, daß die Wiederholung mancher interessanter Versuche unterbleiben mußte, da das Ausgangsmaterial sehr kostspielig war und jetzt überhaupt nicht mehr zu beschaffen ist.

---

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die stete Förderung bei der Arbeit den herzlichsten Dank auszusprechen. In dieser Hinsicht gebührt auch Herrn Prof. Dr. A. Kirpal wärmster Dank.

---

<sup>1</sup> Annalen, 351, 218 (1907).



# Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium

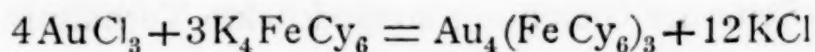
von

Dr. Ernst Beutel.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.

Die wissenschaftliche Literatur enthält über die Reaktion zwischen Goldchlorwasserstoffsäure und wässrigen Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium nur wenige Angaben.

Rose's »Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie«<sup>1</sup> bietet hierüber nur die Bemerkung: »Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridauflösungen eine smaragdgrüne Färbung, eine Auflösung von Kaliumeisencyanid gibt darin keinen Niederschlag«, welche Beobachtung ohne weiteren Zusatz auch in Dammer's »Handbuch der anorganischen Chemie«<sup>2</sup> angeführt wird. Fremy's »Encyclopédie Chimique«<sup>3</sup> gibt an, daß wässrige Lösungen von Ferrocyankalium in Goldsalzen keine Niederschläge erzeugen, daß diese Lösungen jedoch eine smaragdgrüne (vert émeraude) Farbe annehmen. Jordis schließlich stellt in seiner »Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen«<sup>4</sup> für die fragliche Reaktion die theoretische Gleichung



auf.

<sup>1</sup> Braunschweig, 1851.

<sup>2</sup> Stuttgart, 1893.

<sup>3</sup> Paris, 1883.

<sup>4</sup> Halle a./S., 1901.

Die große Rolle, die der Prozeß in der Galvanostegie spielt, ließ es als wünschenswert erscheinen, denselben näher zu untersuchen. Diese Untersuchung bildet den Inhalt des Folgenden.

Eine Reihe orientierender Vorversuche, die jedoch wegen der Knappheit des Raumes nicht einzeln beschrieben werden können, ergaben zunächst folgende, den Gang der eigentlichen Untersuchung bestimmende Tatsachen:

1. Die Reaktion ist vom Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile abhängig.
2. Die von Rose erwähnten smaragdgrünen Färbungen entstehen nur beim Vorwalten des Ferrocyankaliums.
3. Diese Färbungen bilden ein Übergangsstadium und verschwinden bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches.
4. Im Gegensatz zu den in der Encyclopédie enthaltenen Angaben geben die beiden Reagenzien bei genügend langer Beobachtungszeit stets Niederschläge.
5. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist völlig verschieden, je nachdem Überschüsse des einen oder des anderen Reagens in Anwendung kommen.
6. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Die nach den Mischungsverhältnissen gelb, braun, blau oder grün gefärbten Flüssigkeiten gehen anfänglich vollständig glatt durch das Filter und trüben sich im diffusen Lichte erst nach langem Stehen.
7. Der Einfluß des direkten Sonnenlichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein außerordentlich bedeutender.
8. Während des Verlaufes der Reaktion zwischen den auf der linken Seite der Jordis'schen Gleichung befindlichen Mengen der reagierenden Stoffe wird weder ein Gas entwickelt, noch Sauerstoff aus der Luft aufgenommen.

Das in 1 und 5 zusammengefaßte Ergebnis der Vorversuche gab die Veranlassung, für die Untersuchung der Reaktion zunächst einen speziellen Fall zu wählen. Um gleichzeitig die in der Einleitung angeführte Jordis'sche Gleichung auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen, traf diese Wahl das durch die linke Seite der Gleichung ausgedrückte Verhältnis.

Das Ausgangsprodukt bildete einerseits reinstes krystallisiertes Ferrocyankalium von der Firma Merck, andererseits Feingold von der Gold- und Silberscheideanstalt G. A. Scheid in Wien.

400  $\text{cm}^3$  einer hieraus hergestellten Goldlösung mit einem Gehalte von 3.9840 g Au und 2.6350 g Cl ( $1.9696 \text{ g AuCl}_3$  und  $4.6400 \text{ g AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ )

wurden mit der entsprechenden Menge Ferrocyankalium ( $8 \cdot 5356 \text{ g K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{aq}$ ) zur Reaktion gebracht.

Das auf  $1000 \text{ cm}^3$  verdünnte Reaktionsgemisch nahm bald eine smaragdgrüne Farbe an, die im Verlaufe der nächsten 12 Stunden in ein tiefes Blau überging. Nach zirka 5 Tagen, während welcher Zeit die wohlverschlossene Lösung oftmals dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war, begann sich ein in der Flüssigkeit schwebender blauer Niederschlag langsam zusammenzuballen und abzusetzen. Nach weiteren 3 Tagen stand eine vollkommen farblose Flüssigkeit über einem voluminösen, tiefblauen Bodensatz. Bald darauf hatte sich der Niederschlag so weit gesetzt, daß an die Dekantierung geschritten werden konnte.

Die durch ein trockenes Filter gegossene Lösung soll im folgenden mit  $L_1$ , der gewaschene Niederschlag mit  $Nd_1$  bezeichnet werden.

Der ursprünglich sehr voluminöse, schleimige Niederschlag  $Nd_1$  bildete nach dem Trocknen zusammengebackene, scharfkantige Stücke von muscheligem Bruch und dem charakteristischen Kupferglanz des Ferriferrocyanids und des Ferroferriferrocyanids. Bei der Untersuchung erwies er sich als das erstere. ( $0 \cdot 2466 \text{ g } Nd_1$ , bei  $105^\circ \text{ C.}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben  $51 \cdot 3 \text{ cm}^2 \text{ N}$  über 33prozentiger Lauge,  $t = 21 \cdot 5^\circ \text{ C.}$ ,  $b = 746 \text{ mm}$ , entsprechend  $23 \cdot 28\% \text{ N}$ , respektive  $43 \cdot 22\% \text{ CN}$ . II. Bestimmung:  $23 \cdot 27\% \text{ N}$ , respektive  $43 \cdot 20\% \text{ CN}$ . Eisenbestimmung: Das aus  $0 \cdot 1287 \text{ g } Nd_1$  gewonnene Ferrosulfat verbrauchte  $7 \cdot 94 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ ,  $1 \text{ cm}^3 = 0 \cdot 005811 \text{ g Fe}$ ,  $Nd_1$  enthält also  $35 \cdot 85\% \text{ Fe}$ : diese Resultate und eine Wasserbestimmung durch Verbrennung lassen auf reines Ferriferrocyanid mit einem Wassergehalte von zirka 12 Molen schließen.)

Die qualitative Untersuchung von  $L_1$  ergab folgende Resultate:

Die Umsetzung zwischen 4 Molen Goldchlorwasserstoffsäure (respektive Goldchlorid) und 3 Molen Ferrocyankalium ist praktisch eine vollständige. Die Lösung  $L_1$  enthält weder Goldchlorwasserstoffsäure noch Ferrocyankalium. Das Gold ist ausschließlich in Form von komplexen Cyanverbindungen vorhanden, das Cyan vollständig an dasselbe gebunden. Cyankalium und Blausäure sind abwesend. Die positiven Kaliumionen entsprechen zum Teile den negativen, komplexen Goldcyanionen, zum Teile einer äquivalenten Menge Chlorionen, diese letzteren aber auch einer allerdings geringen Menge von Wasserstoff- und Ferriionen. Schließlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich ein Teil des Chlors auch in der Verbindung Kaliumaurichlorocyanid vorfindet. Das Eisen befindet sich nicht vollständig in  $Nd_1$ , sondern ist zum Teil als



Ferriion (dissoziiertes Eisenchlorid), zum Teil als in den Cyanverbindungen gelöstes Berlinerblau vorhanden.

Die quantitative Untersuchung ergab, daß von der in die Reaktion eingetretenen Menge von 1.1293 g Eisen nur ein sehr geringer Teil (7.92%) in  $L_1$  übergegangen ist. Diese Tatsache, vor allem aber das irrationale Verhältnis der beiden Mengen, berechtigt zu der Annahme, daß das in  $L_1$  befindliche Eisen durch teilweise Auflösung des bei der Reaktion gebildeten Berlinerblaus in die Lösung gelangt ist.

Da sich in  $Nd_1$  kein Kalium vorfindet, ist seine gesamte Menge in  $L_1$  vorhanden. Hier wären zur Bildung von komplexen Cyangoldsalzen auf je 1 Verbindungsgewicht Gold 1 Verbindungsgewicht Kalium notwendig, so daß 8 Verbindungsgewichte Kalium zur Disposition ständen, die 8 Verbindungsgewichte Chlor zu Chlorkalium binden können, das bei der präparativen Darstellung der Reaktionsprodukte gewonnen wurde. Der sehr geringe an Eisen gebundene Anteil des Chlors kann für die Gleichung nicht in Betracht kommen, hingegen ist es wahrscheinlich, daß das Wasserstoffion der Goldchlorwasserstoffsäure mit dem Chlor quantitativ Chlorwasserstoff bildet, was durch das Resultat einer Titration mit  $\frac{1}{10}$  normal KOH bestätigt wurde.

Für die restlichen 4 Verbindungsgewichte Chlor, denen weder solche von Kalium noch von Wasserstoff gegenüber stehen, wäre die Möglichkeit des Auftretens in Gasform in Erwägung zu ziehen, eine Untersuchung dieser Annahme lieferte jedoch ein negatives Resultat. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß die restlichen Verbindungsgewichte Chlor mit einem Teile des Kaliumaurocyanids die Verbindung Kaliumaurichlorocyanid bilden, eine Annahme, die durch das Verhalten von  $L_1$  gegen Ferrocyankalium gestützt wird.

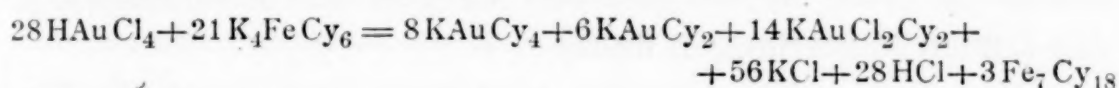
Zur quantitativen Untersuchung dieses Verhaltens wurden 25 cm<sup>3</sup>  $L_1$  mit einer Lösung von 0.2133 g Ferrocyankalium (krystallisiert) in 25 cm<sup>3</sup> Wasser vermischt, was einer Addition von 3 Molen des letzteren zu dem linken Teile der Ausgangsgleichung entspricht. Das ursprünglich grün gefärbte Reaktionsgemisch schied nach einigen Tagen ein blaugrün gefärbtes Gemenge von Eisenhydroxyd und Berlinerblau ab, das nach langer Belichtung braun wurde und schließlich nur mehr reines Eisenhydroxyd enthielt. Dieses gab nach dem Glühen 0.0293 g Eisenoxyd, entsprechend 0.02049 g Eisen. Die in 25 cm<sup>3</sup>  $L_1$



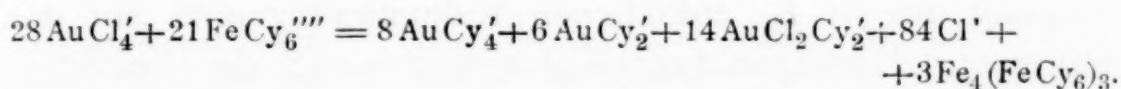
enthaltene Eisenmenge beträgt aber nur 0.00223 g, somit muß angenommen werden, daß eine oder mehrere der in  $L_1$  enthaltenen Verbindungen aus Ferrocyanidkaliumlösungen weitere Mengen Cyan unter Berlinerblaubildung aufnehmen können. Qualitative Versuche, die mit Kaliummaurocyanid, Kaliumauricyanid und Kaliumaurichlorocyanid angestellt wurden, konnten diese Berlinerblaubildung nur für Lösungen des letzteren feststellen.

Die für den Prozeß  $4\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 3\text{K}_4\text{FeCy}_6$  zur Verfügung stehende Menge von 18 Cyangruppen ist, nachdem die Abwesenheit von Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium bereits bei der qualitativen Untersuchung erwiesen wurde, vollständig an das Gold gebunden. Da diese Menge jedoch nicht ausreicht, um ausschließlich Kaliumauricyanid zu bilden, muß auch die Anwesenheit von Kaliummaurocyanid in Betracht gezogen werden.

Der durch die qualitative und quantitative Analyse gewonnene Einblick in die Reaktion läßt mit einiger Wahrscheinlichkeit die Aufstellung der folgenden Endgleichung zu:



oder:



Die Kationen haben während des Prozesses keine Änderung erfahren. Von den in Reaktion getretenen 7 Ferrocyanionen fallen 3 in Form von unlöslichem Berlinerblau heraus, während 4 zunächst in Ferricyanionen übergeführt<sup>1</sup> und hierauf unter Bildung von 24 Cyangruppen und 4 Ferriionen zersprengt werden. Die letzteren geben mit den intakt gebliebenen Ferrocyanionen das eben erwähnte Ferriferrocyanid. Die Hälfte der Anionen der Goldchlorwasserstoffsäure wird völlig zersprengt und liefert Chlorionen, während das Gold mit den Cyangruppen zu komplexen Cyangoldionen zusammentritt. In der anderen Hälfte werden je 2 in den Ionenzustand übergehende Atome Chlor durch je 2 Cyangruppen ersetzt.

Der Versuch, die in  $L_1$  enthaltenen Reaktionsprodukte darzustellen, scheitert zum Teile daran, daß die vorhandene Chlorwasserstoffsäure in der eingengten Lösung zersetzend auf die Kaliumgoldcyanide einwirkt. Dieser Zersetzung dürften vor allem das Kaliummaurocyanid und das Kaliumaurichlorocyanid anheimfallen. Das hierbei entstehende Goldcyanür findet sich

<sup>1</sup> Die intermediäre Bildung von Ferricyankalium wurde experimentell nachgewiesen.

in beträchtlichen Mengen in den Präparaten und kann, da es in Wasser praktisch vollständig unlöslich ist, leicht von denselben getrennt werden.

Weder das Kaliummaurocyanid noch das Kaliumaurichlorocyanid konnten isoliert werden. Der Goldgehalt der in 2 Fraktionen enthaltenen Goldsalze lag wohl zwischen den Werten für Kaliumauricyanid und Kaliumaurichlorocyanid und Kaliumauricyanid und Kaliummaurocyanid, jedoch gestatteten die geringen Mengen dieser Präparate keine weitere Fraktionierung.

Auch das in  $L_1$  enthaltene Kaliumauricyanid wird von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen, indem sich das in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht lösliche Auricyanid bildet, das sich neben geringen Mengen von Eisenchlorid in den letzten Mutterlaugen findet.

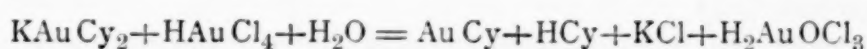
Man kann sich dasselbe allerdings auch durch die Einwirkung des in  $L_1$  enthaltenen Kaliumauricyanids auf das Kaliumaurichlorocyanid entstanden denken nach der Gleichung:  $\text{KAuCy}_4 + \text{KAuCy}_2\text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + 2\text{AuCy}_3$ . Die Frage, ob dieser Prozeß tatsächlich stattfindet und bis zu welchem Grade diese Umsetzung bereits in  $L_1$  erfolgt ist, müßte jedoch erst durch eine weitere Untersuchung gelöst werden.

Der größte Teil des Kaliumauricyanids widersteht jedoch der Zersetzung und bildet die ersten Fraktionen der Krystallisation. Auch das Kaliumchlorid, dessen Menge durch die Zersetzung der anderen Goldkaliumcyanide noch vermehrt wird, läßt sich leicht in reiner Form erhalten.

Im vorhergehenden wurde die Reaktion zwischen 4 Verbindungsgewichten Goldchlorwasserstoffsäure und 3 Verbindungsgewichten Ferrocyankalium untersucht. Die hierbei entstehende farblose Lösung  $L_1$  reagiert jedoch mit beiden Agenzien weiter. Bei Hinzugabe von Goldchlorwasserstoffsäure bildet sich in kürzester Zeit ein gelber Niederschlag von Goldcyanür, bei Hinzugabe von Ferrocyankalium nach längerer Zeit Ferriferrocyanid.

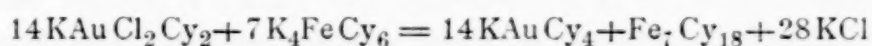
Zur quantitativen Untersuchung dieses Verhaltens wurde  $L_1$  zunächst mit einem weiteren Verbindungsgewicht Goldchlorwasserstoffsäure versetzt, indem zu 25  $\text{cm}^3$  dieser Flüssigkeit 21  $\text{cm}^3$  einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit einem Gehalte von 0.00472 g Au pro 1  $\text{cm}^3$  hinzugefügt wurden.

Das Gemisch färbte sich sofort schwefelgelb und schied nach kurzer Zeit einen eigelben Niederschlag von Goldcyanür aus, dessen Menge 0.0405 g betrug (berechnet aus der gefundenen Goldmenge von 0.0358 g). Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit war gelb gefärbt und enthielt einen Überschuß von Goldchlorwasserstoffsäure. Die versuchte Annahme, daß die Reaktion nach der Gleichung

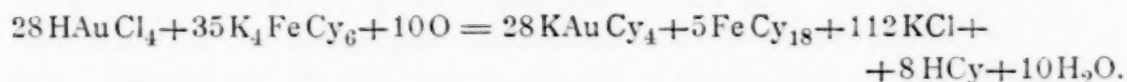


verläuft, erwies sich als unzureichend, da die hierbei gebildete Menge von Goldcyanür nur 0.0242 g betragen würde. Für die Aufhellung des Prozesses wäre zunächst das quantitative Studium des Verhaltens reiner Kaliumaurocyanidlösungen gegen Goldchlorwasserstoffsäure erforderlich, das den Gegenstand einer späteren Untersuchung bilden soll.

Der in der zweiten Richtung liegende Versuch, die Hinzugabe weiterer Verbindungsgewichte Ferrocyankalium, findet sich bereits im vorhergehenden beschrieben. Bei der Annahme, daß das in  $L_1$  enthaltene Kaliumaurichlorocyanid mit dem Kaliumferrocyanid nach der Gleichung



reagiert, würden 25 cm<sup>3</sup>  $L_1$  Berlinerblau mit einem Eisengehalte von 0.02474 g geben. Die gefundene Eisenmenge von 0.02049 g ist damit nicht direkt vergleichbar, weil sie einerseits nur dem durch Spaltung des Ferriferrocyanids entstandenen Eisenhydroxyd entspricht und andererseits auch das in  $L_1$  enthaltene Kaliumaurocyanid Eisenhydroxyd bildend gewirkt haben dürfte. Die Reaktion scheint im allgemeinen die Tendenz zur ausschließlichen Bildung von Kaliumauricyanid zu haben, wofür 4 Mole Goldchlorwasserstoffsäure und 5 Mole Ferrocyankalium erforderlich wären, nach der hypothetischen Endgleichung



Um schließlich ein übersichtliches Bild über den Verlauf des Prozesses zwischen verschiedenen Mengen von Goldchlorwasserstoffsäure und Ferrocyankalium zu gewinnen, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen einige im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Die reagierenden Bestandteile waren:

1. Eine Lösung von zirka 10 g Goldchlorwasserstoffsäure in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser (Goldgehalt 0.00472 g pro 1 cm<sup>3</sup>) = A.
2. Eine Lösung von 10.000 g Ferrocyankalium (kryst. puriss. Merck) in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser = B.

Die beiden nahezu äquimolekularen Lösungen wurden in den verschiedensten Verhältnissen miteinander vermischt und die Reaktionsgemische einerseits bei gewöhnlicher Temperatur ( $k$ ), andererseits bei Siedehitze ( $w$ ) beobachtet.



1. Mischungsverhältnis 25  $A : B$ . ( $k$ ): Das Gemisch zeigt anfänglich keine Veränderung, nach 24 Stunden hat sich jedoch aus der gelben Lösung eine geringe Menge Goldcyanür ausgeschieden. ( $w$ ): Das Gemisch opalisiert und nimmt die Farbe eines schwach gefärbten Uranglases an. Der gelbe Niederschlag bildet sich in kurzer Zeit, die über dem Goldcyanür stehende gelbe Lösung ist, wie zu erwarten, stark sauer und gibt mit Ferrosulfatlösung sofort einen Niederschlag von met. Gold.

Goldchlorwasserstoffsäure reagiert also selbst auf Zusatz von sehr geringen Mengen Ferrocyankalium und in großer Verdünnung unter Bildung eines deutlichen Niederschlages von Goldcyanür.

2. Mischungsverhältnis 10  $A : B$ . Dieselben Erscheinungen wie bei 1., nur ist die Menge des Goldcyanürniederschlages eine entsprechend größere.

3. Mischungsverhältnis 5  $A : B$ . Das Reaktionsgemisch färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch etwas dunkler. Beim Kochen bildet sich sofort die opalisierende Trübung und das Gemisch erhält die Farbe eines tiefgefärbten Uranglases. Nach einiger Zeit setzt sich der eigelbe Goldcyanürniederschlag ab.

4. Mischungsverhältnis 3  $A : B$ . Das Reaktionsgemisch färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch hellbraun. Der nach 24 Stunden beobachtete Niederschlag von Goldcyanür ist etwas grünlich gefärbt. Beim Kochen des Reaktionsgemisches vollzieht sich in der Färbung der Flüssigkeit ein rascher Übergang von Braun durch Olivengrün zu einem tiefen Smaragdgrün. Der nach einiger Zeit gebildete Niederschlag hat die grüne Farbe des Chromoxyds. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt und gibt mit Ferrosulfat eine Fällung von met. Gold, enthält also noch unzersetzte Goldchlorwasserstoffsäure.

Bei der Einwirkung von zirka 3 Molen Goldchlorwasserstoffsäure auf 1 Mol Ferrocyankalium vollzieht sich der Prozeß also noch immer in der Richtung, daß sich als Niederschlag hauptsächlich Goldcyanür bildet, dem allerdings schon etwas Berlinerblau beigemengt ist. Die Goldchlorwasserstoffsäure ist im Überschuß vorhanden und wird für die Reaktion nicht vollständig verbraucht.

5. Mischungsverhältnis  $A : B$ . ( $k$ ): Das Reaktionsgemisch erscheint unmittelbar nach dem Vermischen hellapfelgrün gefärbt, diese Färbung geht jedoch im Verlaufe einiger Sekunden in eine olivengrüne über, wird später braun und schließlich rotbraun. Das Reaktionsgemisch ist in allen diesen Stadien klar und reichert Ferricyanionen an. Die rotbraune Färbung bleibt im diffusen Licht und insbesondere in der Dunkelheit sehr lange Zeit konstant. Wird das Reaktionsgemisch jedoch dem Sonnenlicht ausgesetzt, so beginnt es sich vom Rande des Meniskus an zu verfärben und nimmt bald einen tief smaragdgrünen Ton an, der sich später in ein reines Blau verwandelt. Schließlich fällt ein tiefblau gefärbter Niederschlag heraus, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen wasserhell und farblos ist.

Beim Erwärmen treten die angeführten Erscheinungen in rascher Aufeinanderfolge ein und der tiefblaue Niederschlag bildet sich in kurzer Zeit. Auch hier erhält man eine vollkommen farblose Flüssigkeit.

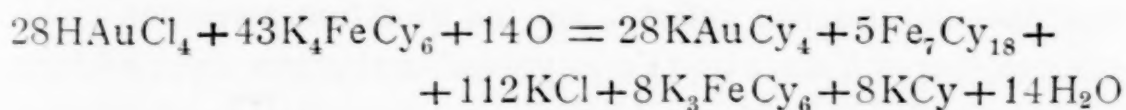


Diese enthält weder Goldchlorwasserstoffsäure noch Ferrocyanium, sondern nur Kaliumgoldcyanide und Chlorkalium neben geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure, der Niederschlag enthält kein Goldcyanür, sondern besteht aus reinem Ferriferrocyanid.

6. Mischungsverhältnis  $A : 2 B$ . Das Gemisch färbt sich sofort smaragdgrün. Beim Erwärmen wird diese Färbung rasch dunkler und es bildet sich ein blauer Niederschlag, über dem sich eine smaragdgrüne Flüssigkeit befindet. Diese verändert sich jedoch bei längerem Stehen, indem sich aus ihr weitere Mengen des blauen Niederschlages absetzen, während sie schließlich hellgelb gefärbt erscheinen.

Der blaue Niederschlag besteht aus Ferriferrocyanid, die gelbe Färbung der Lösung rührt von Ferricyankalium her, das aus dem im Überschusse vorhandenen Ferrocyanium gebildet wurde. (Die gelbe Lösung gibt mit Eisenchlorid keinen, mit Ferrosulfat sofort einen blauen Niederschlag.)

Der vorliegende (6.) Fall bildet unmittelbar nach dem Vermischen die in der Literatur erwähnte smaragdgrüne Färbung. Ihr sofortiges Auftreten wird durch einen Überschuß des Ferrocyaniums bedingt; hierbei kommt es nicht mehr zu der in den früheren Fällen beobachteten Braunfärbung, sondern es bildet sich sogleich lösliches Berlinerblau, das mit der durch den Überschuß des Ferrocyaniums und des aus ihm entstandenen Ferricyankaliums gelb gefärbten Lösung eben die charakteristische smaragdgrüne Färbung gibt. Die Entstehung des überschüssigen Ferricyankaliums läßt vermuten, daß das in der Goldchlorwasserstoffsäure enthaltene Chlor nicht mehr wie in der für den Fall  $4\text{HAuCl}_4 + 3\text{K}_4\text{FeCy}_6$  aufgestellten Gleichung Kaliumaurichlorocyanid, sondern Kaliumchlorid bildet, wonach der Prozeß durch die Gleichung



ausgedrückt werden könnte, die jedoch noch experimentell zu prüfen ist.

7. Mischungsverhältnis  $A : 3 B$ . Die Färbung ist sofort nach der Mischung tief smaragdgrün und wird beim Kochen blau. Erst nach Verlauf mehrerer Stunden setzt sich Ferriferrocyanid ab, über dem eine gelbe, Kaliumferricyanid enthaltende Lösung steht.

8. Mischungsverhältnis  $A : 5 B$ . Smaragdgrüne Färbung. Das Reaktionsgemisch bleibt sehr lange klar und bildet erst nach mehreren Tagen einen Bodensatz von Ferriferrocyanid. Die darüber befindliche gelbe Lösung enthält sowohl Ferri- als auch Ferrocyanionen.

9. Mischungsverhältnis  $A : 10 B$ . Hellsmaragdgrüne Färbung. Nach längerem Stehen im Sonnenlichte bilden sich geringe Mengen eines braunen Niederschlages von Eisenhydroxyd unter einer gelben Lösung, die neben wenigen Ferricyan- viele Ferrocyanionen enthält. Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

10. Mischungsverhältnis  $A : 25 B$ . Hellgrüne Färbung, nach längerer Zeit Ausscheidung einiger Flocken Eisenhydroxyd.

Anhangsweise wurde das Verhalten des Ferricyankaliums gegen Goldchlorwasserstoffsäure geprüft. Vermischt man Lösungen dieser beiden Stoffe in beiläufig äquimolekularen Mengen, so erhält man anfänglich eine orange-farbene Flüssigkeit, die mit der Zeit immer dunkler rotbraun wird und sich fernerhin genau so verhält wie eine Mischung von Ferrocyan- kalium mit Goldchlorwasserstoffsäure. Aus dem schließlich tiefblau gewordenen Gemisch setzt sich ein blau-gefärbter Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit vollständig wasserhell und ungefärbt ist.

Sowohl das Ferro- als auch das Ferricyankalium erleiden in wässerigen Lösungen unter dem Einflusse des Sonnenlichtes spontane Veränderungen, die nach den Untersuchungen von J. Matuschek<sup>1</sup> um so rascher vor sich gehen, je verdünnter die Lösungen sind. Das Ferrocyan- kalium bildet hierbei Eisenhydroxyd, das Ferricyankalium, je nach der Konzentration, Eisenhydroxyd oder Ferriferrocyanid. Eine parallel mit dem eben beschriebenen Versuch aufgestellte Lösung von Ferricyankalium gleicher Konzentration erwies sich jedoch erst hellsmaragdgrün gefärbt, als die Reaktion zwischen Goldchlorwasserstoffsäure und Ferricyankalium bereits unter Bildung einer vollständig farblosen Lösung und eines tiefblauen Niederschlages beendet war. Erst nach tagelanger Sonnenbestrahlung gab die Vergleichslösung einen braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd unter einer hellgrün gefärbten Flüssigkeit, so daß anzunehmen ist, daß die spontane Zersetzung für die obige Reaktion keine Rolle spielte.

Auch der durch das Licht bewirkte Zerfall des Ferrocyan- kaliums kommt höchstens bei bedeutendem Überschusse

---

<sup>1</sup> Chem. Zeitung, 1901, Nr. 38, 49 und 53.

des letzteren (Fall 9 und 10) und großen Verdünnungen in Betracht.

Die Ähnlichkeit des Vorganges zwischen Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure einerseits und Lösungen von Ferrocyan- und Ferricyankalium andererseits läßt vermuten, daß die oben aufgestellten Gleichungen mit geringen Änderungen auch für das Ferricyankalium gelten dürften. Für die Feststellung des Vorganges wäre allerdings eine der vorhergegangenen analoge Untersuchung notwendig.





# Über die Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür und Goldhydroxyd

von

Dr. Ernst Beutel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

In einem vorhergegangenen Artikel<sup>1</sup> hat der Verfasser gezeigt, daß sich wässrige Lösungen von Ferrocyankalium mit Goldchlorwasserstoffsäure im allgemeinen unter Bildung von Kaliumgoldcyaniden, Chlorkalium und Ferri-ferrocyanid umsetzen. Das in dem komplexen Anion  $\text{AuCl}_4^-$  enthaltene Chlor wird bei Anwendung genügender Mengen Ferrocyankalium vollständig ionisiert, wandert bei der Elektrolyse an die Anode, entweicht daselbst als freies Chlor und ist die Ursache einer Reihe unliebsamer Erscheinungen bei der Verwendung derartiger Lösungen als Goldbäder.

Aus diesem Grunde haben einige ältere Autoren empfohlen, die Goldchlorwasserstoffsäure durch Goldcyanür, Goldhydroxyd und Knallgold zu ersetzen, ohne daß die sich hierbei abspielenden Prozesse einem näheren Studium unterzogen wurden, weshalb auch die wissenschaftliche Literatur keinerlei Angaben über diese Reaktionen enthält.

Zur Aufklärung derselben wurden zunächst eine Reihe von Vorversuchen angestellt, die folgende Resultate ergaben:

1. Goldcyanür und Goldhydroxyd lösen sich in wässrigen Lösungen von Ferrocyankalium unter Bildung von Kaliumgoldcyaniden langsam auf.

---

<sup>1</sup> Beutel, Über die Einwirkung von Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium.

2. Die durch die Zerspaltung des Ferrocyanions freigewordenen Ferroionen gehen unter dem Einfluß des Sauerstoffes in Ferriionen über, bilden jedoch im Gegensatz zu dem bei dem früher untersuchten Prozeß entstandenen Ferriferrocyanid ausschließlich Ferrihydroxyd.

Zur quantitativen Untersuchung des Vorganges wurden 0.2721 g Goldcyanür (gewonnen durch Zersetzung von Kaliumaurocyanid mit verdünnter Salzsäure) mit einem Gehalte von 86.73% Gold (gegen 88.35% für das chemisch reine) mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> einer 1/10 normalen Kaliumferrocyanidlösung (42.236 g in 1000 cm<sup>3</sup>) übergossen und durch 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, indem von Zeit zu Zeit ein lebhafter Sauerstoffstrom durchgeblasen wurde.

Das eigelbe, schwere Goldcyanür verschwand nach und nach und wurde durch einen leichten, feinpulverigen, rotbraunen Niederschlag von Eisenhydroxyd ersetzt. Die demselben entsprechende Menge Eisen betrug 0.01971 g (36.52 verbrauchte Kubikzentimeter KMnO<sub>4</sub>, 1 cm<sup>3</sup> = 0.0005401 g Eisen).

Eine parallel aufgestellte reine Ferrocyanalkiumlösung gleicher Konzentration ergab keinen Eisenhydroxydniederschlag.

Bei der Annahme, daß die Reaktion zu der Verbindung KAuCy<sub>4</sub> führt, würde für je 2 Mole Goldcyanür 1 Mol Ferrocyanalkium verbraucht und dementsprechend 1 Mol Eisenhydroxyd gebildet werden. Die angewendete Menge Goldcyanür würde somit Eisenhydroxyd mit einem Eisengehalt von 0.0334 g entsprechen. Entsteht bei der Reaktion jedoch die Verbindung KAuCy<sub>2</sub>, so benötigen je 4 Mole Goldcyanür nur je 1 Mol Kaliumferrocyanid und geben zur Fällung von 1 Mol Ferrihydroxyd Anlaß. Die dem vorliegenden Fall entsprechende Menge des letzteren müßte dann 0.0167 g Eisen enthalten. Da die gefundene Eisenmenge nur wenig größer ist, scheint die Annahme berechtigt, daß sich bei mehrstündigem Kochen von Goldcyanür mit überschüssigem Kaliumferrocyanid nahezu ausschließlich Kaliumaurocyanid bildet, welcher Vorgang durch die Gleichung  $8\text{AuCy} + 2\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 8\text{KAuCy}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{HCy}$  veranschaulicht werden kann.

Die vom Eisenhydroxyd abfiltrierte Flüssigkeit  $L_1$  hatte die Farbe einer schwachen Ferrocyankaliumlösung und gab mit Ferrichlorid sofort eine Fällung von Berlinerblau. Die Abwesenheit von Ferricyan- und von Eisenionen wurde durch das Ausbleiben der Reaktionen mit Ferrosulfat, Rhodanammon, Kaliumhydroxyd und Ammoniak dargetan. Schwefelige Säure gibt mit  $L_1$  keinen Niederschlag von metallischem Gold. Um dieses nachzuweisen, dampft man  $L_1$  mit Schwefelsäure zur Zerstörung des überschüssigen Ferrocyankaliums ein, wobei das Kaliumaurocyanid unter Bildung von Goldcyanür und schließlich von metallischem Gold zersetzt wird.

Versetzt man  $L_1$  mit Goldchlorwasserstoffsäure, so treten die in der oben zitierten Abhandlung beschriebenen Erscheinungen auf, indem unter Bildung von Ferriferrocyanid Kaliumgoldcyanide entstehen.

Zur näheren Untersuchung des Vorganges zwischen Ferrocyankaliumlösungen und Goldhydroxyd wurden  $50\text{ cm}^3$  einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit einem Gehalte von  $0.00472\text{ g}$  Gold pro  $1\text{ cm}^3$  zunächst mit Magnesiumoxyd versetzt und längere Zeit erwärmt, bis die gelbe Farbe des Goldchlorions verschwunden war. Hierauf wurde das Magnesiumaurat mit verdünnter Salpetersäure zerlegt, wodurch ein tiefdunkelbrauner Niederschlag von Goldhydroxyd entstand. Derselbe wurde nun mit  $100\text{ cm}^3$  Wasser und  $50\text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{10}$ -normalen Kaliumferrocyanidlösung übergossen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur war eine Umsetzung deutlich zu bemerken, indem das dunkelbraune, schwere Goldhydroxyd nach und nach verschwand, während gleichzeitig ein gelbbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd an seine Stelle trat. Beim Kochen ging die Umsetzung verhältnismäßig rasch von statten.

Der zurückbleibende Niederschlag bestand aus reinem Eisenhydroxyd und war vollständig goldfrei. Die Lösung reagierte schwach alkalisch und enthielt überschüssiges Ferrocyankalium und Kaliumgoldcyanid. Der Prozeß ist also dem vorhergehenden analog, da das Goldhydroxyd jedoch auch in verdünnter Salpetersäure nicht unlöslich zu sein scheint, wurde



auf die quantitative Bestimmung des ausgeschiedenen Eisenhydroxyds verzichtet.

Anhangsweise seien einige Bemerkungen über die Einwirkung von Knallgold auf Ferrocyankaliumlösungen angeführt. Das durch Fällung einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit Ammoniak erzeugte, gründlich gewaschene Knallgold wurde mit einer stark verdünnten Kaliumferrocyanidlösung digeriert. Das Gemisch reagierte schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich die Flüssigkeit unter Auftreten einer schwachen Gasentwicklung und lebhaften Blausäuregeruches smaragdgrün färbte. Beim Erhitzen entstand ein reingrüner Niederschlag, der bei langandauerndem Kochen am Rückflußkühler graugrün wurde und schließlich in reines, goldfreies Eisenhydroxyd überging. Das gesamte in die Reaktion eingetretene Gold befand sich als Kaliumgoldcyanid in der schwach alkalischen Lösung; die Aufstellung der Reaktionsgleichung würde jedoch noch eine eingehendere Untersuchung erfordern.

---



## Über die Löslichkeit feinverteilten Goldes in Ferrocyankaliumlösungen

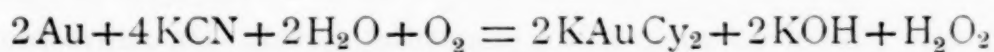
von

Dr. Ernst Beutel.

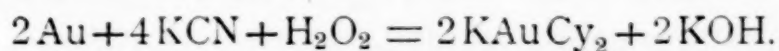
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Die Löslichkeit des metallischen Goldes in Cyankaliumlösungen wurde schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zur Herstellung von Goldbädern benützt<sup>1</sup> und hat seit der Einführung der Cyanidlaugerei durch Mc. Arthur und die Gebrüder Forrest eine hervorragende technische Bedeutung gewonnen.

Nachdem mehrere Forscher eine Erklärung des Vorganges zu geben versucht hatten, gelang es Bodländer<sup>2</sup> eine befriedigende Lösung des Problems zu finden, indem er für den sich bei der Auflösung des metallischen Goldes abspielenden Prozeß die folgenden Gleichungen aufstellte:



und



Es erschien nun aus verschiedenen Gründen nicht uninteressant zu erforschen, ob sich metallisches Gold auch in Lösungen von gelbem Blutlaugensalz aufzulösen imstande ist und welche Vorgänge sich hierbei abspielen.

---

<sup>1</sup> Vergleiche: »Die Operationen, Manipulationen und Gerätschaften der Elektrochemie«. Aus dem Französischen von F. Harzer 1849, Weimar, Voigt, p. 124 f. Hänle: »Galvanoepikalymmatik«, Lahr, Geiger 1857, p. 27.

<sup>2</sup> Bodländer, »Chemie des Cyanidverfahrens«. Zeitschr. für angew. Chemie, 1896, p. 583.

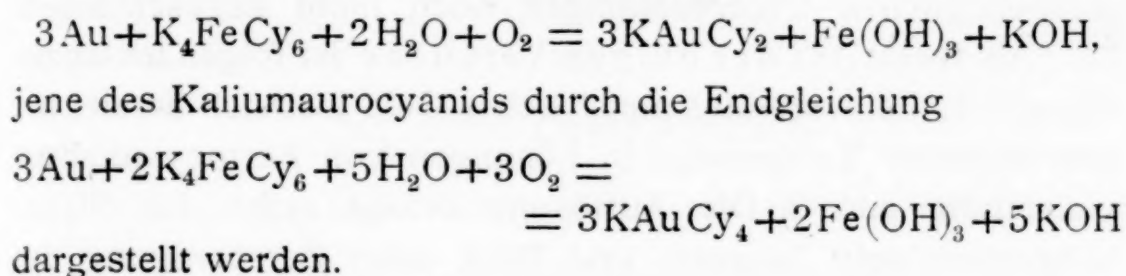
Zur Erlangung feinverteilten Goldes wurden  $50\text{ cm}^3$  einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit einem Goldgehalt von  $0.00472\text{ g}$  pro  $1\text{ cm}^3$  mit Ferrosulfat quantitativ gefällt, der Goldniederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser gründlich gewaschen, die Waschwässer durch ein Filter gegossen, dieses verascht und das auf demselben befindliche Gold mit der Hauptmenge des Niederschlages vereint. Das feinverteilte Gold im Gewichte von  $0.2360\text{ g}$  wurde nun in einem Erlenmeyer-Kolben mit  $50\text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{10}$  normalen Kaliumferrocyanidlösung ( $0.33705\text{ g}$ ) und  $100\text{ cm}^3$  Wasser am Rückflußkühler durch 20 Stunden gekocht, indem von Zeit zu Zeit ein lebhafter Strom Sauerstoff durchgeblasen wurde. Bereits nach kurzer Zeit war das Auftreten eines feinpulverigen, gelbbraunen Niederschlages von Eisenhydroxyd zu bemerken, jedoch waren selbst nach 20stündigem Kochen noch ziemliche Mengen feinverteilten Goldes vorhanden. Die Trennung desselben vom Eisenhydroxyd wurde in der Art bewirkt, daß der abfiltrierte und gründlich gewaschene Niederschlag mit heißer, verdünnter Schwefelsäure digeriert wurde. Das Eisenhydroxyd löste sich hierbei vollständig auf, das Ferrisulfat wurde durch Zink reduziert und das entstandene Ferrosulfat mit Kaliumpermanganatlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0.0005401\text{ g}$  Eisen) titriert. Der verbrauchten Menge von  $19.95\text{ cm}^3$  entsprechen  $0.0107\text{ g}$  Eisen.

Das zurückgebliebene Gold wurde in Königswasser gelöst und aus dieser Lösung mit Ferrosulfat gefällt. Da seine Menge  $0.1388\text{ g}$  betrug, waren  $0.0972\text{ g}$  (zirka 41 %) Gold durch das Ferrocyankalium gelöst worden.

Diese Lösung  $L_1$  reagierte deutlich alkalisch und hatte die Farbe einer sehr verdünnten Ferrocyankaliumlösung, von dem sie in der Tat noch unzersetzte Anteile enthielt. Eisen und Ferricyanionen waren abwesend, Schwefeldioxyd gab keine Fällung von metallischem Gold. Dieses befand sich als Kaliumgoldcyanid in der Lösung und konnte aus ihr durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zunächst in Form von Goldcyanür gefällt werden. Mit Schwefelsäure eingedampft, verblieb nach der Zerstörung des überschüssigen Ferrocyankaliums ein Gemisch von Kaliumsulfat, Ferrisulfat und metallischem Gold.

Eine unter denselben Bedingungen parallel aufgestellte Ferrocyankaliumlösung gleicher Konzentration hatte keinen Eisenhydroxydniederschlag gebildet.

Der Vorgang der Goldauflösung kann erstens unter Bildung von Kaliumaurocyanid und zweitens unter Bildung von Kaliumauricyanid erfolgen. Die Bildung des Kaliumauricyanids könnte dann durch die Endgleichung



Die im vorliegenden Falle aufgelöste Goldmenge würde nach der ersten Gleichung einen Eisenhydroxydniederschlag mit einem Eisengehalt von 0.00918 g, nach der zweiten Gleichung von 0.01835 g bewirken. Die tatsächlich gefundene Eisenmenge von 0.0107 g liegt der zuerst angeführten Menge bedeutend näher, weshalb anzunehmen ist, daß sich selbst bei lang andauerndem Kochen von feinverteiltem Gold mit sehr verdünnten Ferrocyankaliumlösungen zunächst Kaliumaurocyanid bildet.

Um nun auch über die Löslichkeit des metallischen Goldes in kalten Ferrocyankaliumlösungen ein Bild zu gewinnen, wurden 0.2499 g durch schwefelige Säure gefälltes, feinverteiltes Gold mit einer zehnprozentigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz übergossen und durch zirka 8 Wochen beobachtet. Der schwere dunkelfarbene Goldniederschlag verschwand immer mehr und mehr und an seine Stelle trat ein rotbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd. Die abfiltrierte, schwach alkalische Lösung zeigte die gleichen Reaktionen wie  $L_1$ , der Niederschlag war mit Kieselsäure (von den Becherglaswänden herrührend) verunreinigt und wog nach dem Glühen 0.0855 g. Sein Gehalt an Eisen (durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt) betrug 0.05281 g. Er enthielt wider Erwarten keine Spur metallischen Goldes.

Dem vollständig in Lösung gegangenen Gold (0.2499 g) entsprechen nach der ersten Gleichung 0.02359 g, nach der



zweiten 0.04718 g Eisen. Da dieser Wert dem durch die Analyse ermittelten ziemlich nahe kommt, ist die Tatsache in Erwägung zu ziehen, daß es unter Umständen (sehr langandauernde Einwirkung konzentrierterer Lösungen von Ferrocyankalium in bedeutendem Überschuß) auch zur Bildung von Kaliumauricyanid kommen kann. Die intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd ist sehr wahrscheinlich, jedoch sind die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Als Resultat der obigen Versuche ist folgendes anzuführen: 1. Feinverteiltes metallisches Gold löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungen von Ferrocyankalium vollständig auf. 2. Die Auflösung erfolgt selbst bei Siedetemperatur sehr langsam und führt unter Zersprengung des komplexen Ferrocyanions zunächst zur Bildung von Kaliumaurocyanid. 3. Das durch die Spaltung entstehende Ferroion wird durch den Luftsauerstoff oxydiert und bildet eine der in Lösung gegangenen Goldmenge entsprechende Menge Eisenhydroxyd. 4. Die Lösung erhält eine deutlich alkalische Reaktion.



# Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte

(IX. Mitteilung)

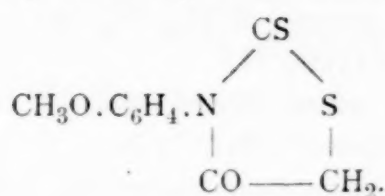
von

Ing. chem. **Oskar Antulich.**

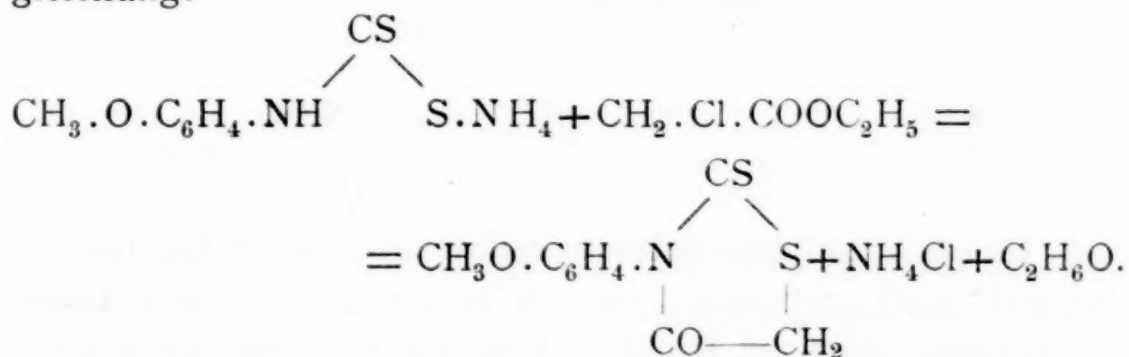
Aus dem Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

## *ν*-*p*-Anisidylrhodanin.



Die Darstellung dieses substituierten Rhodanins<sup>1</sup> erfolgte durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf das *p*-anisidylthiocarbaminsäure Ammonium nach der bekannten Methode von Miolati-Braun<sup>2</sup> und folgender Reaktionsgleichung:



Das hierzu nötige Anisidylthiocarbamat wurde nach Angabe von Losanitsch<sup>3</sup> aus *p*-Anisidin, Schwefelkohlenstoff

<sup>1</sup> Siehe die Fußnote der Abhandlung von R. Andreasch, p. 597.

<sup>2</sup> Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch., 35, 3387.

<sup>3</sup> Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch., 40, 2970.

und konzentriertem, wässrigen Ammoniak unter Kühlung dargestellt.

Das nach einiger Zeit abgeschiedene Carbamat wurde abfiltriert, mit Alkohol übergossen und die einem Moleküle entsprechende Menge Chloressigester zugefügt. Nach kurzem bezeigt merkbare Erwärmung den Eintritt einer Reaktion, die durch Erhitzen am Rückflußkühler zu Ende geführt wurde. Die in der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystallblättchen (Salmiak) lösen sich auf Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukte, während gleichzeitig ein gelbes Öl abgeschieden wird, das bald erstarrte und abfiltriert werden konnte. Der Körper wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse zeigte, daß das gesuchte Anisidylrhodanin vorlag.

#### Analyse:

- I. 0.3432 g Substanz gaben 0.6283 g CO<sub>2</sub> und 0.1144 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0.1714 g C und 0.01279 g H.<sup>1</sup>
- II. 0.7189 g Substanz gaben 39 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 22° und 733 mm Barometerstand, entsprechend 0.04237 g N.
- III. 0.3125 g Substanz gaben beim Glühen mit Soda und KClO<sub>3</sub> etc. 0.611 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.0839 g S.

In 100 Teilen:

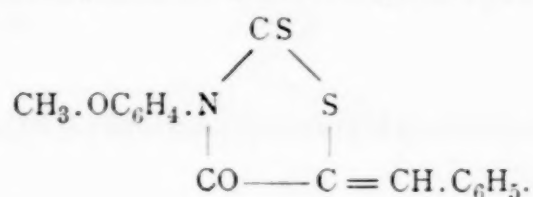
	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C .....	50.14	49.92	—	—
H .....	3.79	3.72	—	—
N .....	5.88	—	5.89	—
S .....	26.81	—	—	26.85

Das *p*-Anisidylrhodanin bildet neapelgelbe Blättchen, die bei 153° glatt schmelzen, sich in heißem Alkohol und Aceton leicht lösen, weniger leicht in Eisessig und fast gar nicht in Äther, Petroläther und Chloroform. Von diesem Rhodanin wurden mittels Kondensation in Eisessiglösung die in der

<sup>1</sup> Die Elementaranalyse der hier beschriebenen Körper wurde stets im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und chromsaurem Blei und Übersichten der Substanz im Schiffchen mit Kaliumdichromat ausgeführt.

Folge beschriebenen, sehr gut krystallisierenden Aldehydadditionsprodukte dargestellt.

**$\beta$ -Benzyliden- $\gamma$ -*p*-Anisidylrhodanin.**



Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt bildet zitronengelbe Krystalle, die meist einen lockeren Filz darstellen und unter dem Mikroskop lange, dünne Prismen erkennen lassen. Der Körper ist in Aceton, Alkohol und Eisessig leicht löslich, weniger in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther; er schmilzt bei 190°.

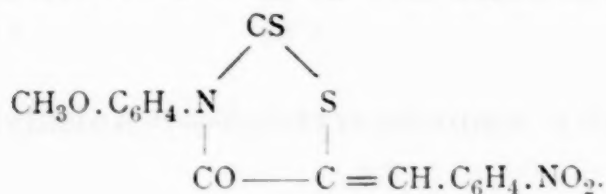
**Analyse:**

0·1654 *g* Substanz gaben 0·3772 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0642 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1029 *g* C und 0·00718 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	Gefunden
C .....	62·33	62·18
H .....	4·01	4·34

**$\beta$ -*m*-Nitrobenzyliden- $\gamma$ -*p*-Anisidylrhodanin.**



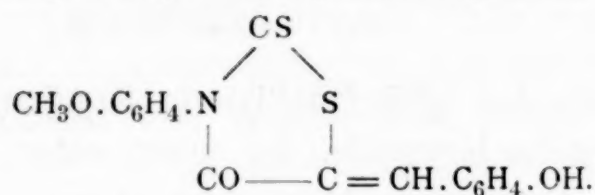
Der aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Anisidylrhodanin erhaltene Körper bildet ein chromgelbes, krystallinisches Pulver, das sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Eisessig löst.

**Analyse:**

0·1914 *g* Substanz gaben 0·3863 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0573 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1054 *g* C und 0·0064 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4N_2S_2$	Gefunden
C .....	54.79	55.04
H ....	3.26	3.35

 **$\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\gamma$ -*p*-Anisidylrhodanin.**

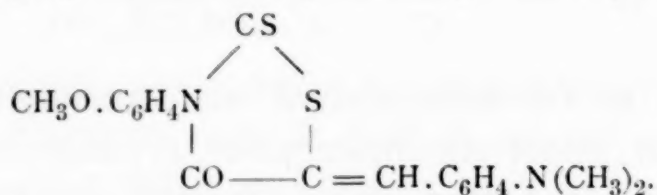
Das Kondensationsprodukt mit *p*-Oxybenzaldehyd stellt ein chromgelbes, dichtes Gewebe feinsten Nadelchen vor, die unter dem Mikroskop als feine Fäden erscheinen. Der Körper ist aus heißem Aceton leicht umzukrystallisieren, löst sich auch, wenn auch weniger gut, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Petroläther. Er schmilzt bei 258° und färbt sich dabei stark braun.

## Analyse:

0.1973 g Substanz gaben 0.4325 g CO<sub>2</sub> und 0.0675 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0.1179 g C und 0.00755 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet $C_{17}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden
C .....	59.42	59.78
H .....	3.82	3.83

 **$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\gamma$ -*p*-Anisidylrhodanin.**

Bei der Darstellung dieses Körpers färbt sich der Eisessig rotbraun und scheidet Krystalle ab, die sich beim Erkalten noch stark vermehren. Das aus Aceton umkrystallisierte Produkt bildet schöne, orangerote Blättchen mit besonders stark ausgeprägtem Färbevermögen für Haut, Wolle und Seide, ist in



Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Chloroform und schmilzt bei 219°. Unter dem Mikroskop lassen sich die Krystalle als kurze, dicke Prismen erkennen.

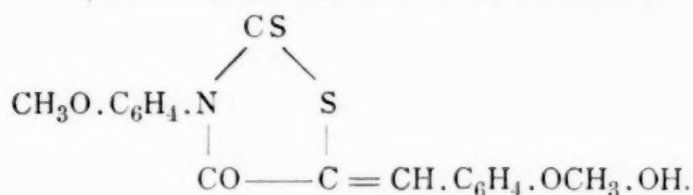
Analyse:

0·1273 g Substanz gaben 0·2884 g CO<sub>2</sub> und 0·0561 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·07865 g C und 0·00627 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	61·56	61·77
H .....	4·90	4·93

$\beta$ -*p*-Oxy-*m*-Methoxybenzyliden- $\gamma$ -*p*-Anisidylrhodanin.



Das Kondensationsprodukt des Anisidylrhodanins mit Vanillin bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, ein helloranges Pulver, das sich in Aceton und Eisessig leicht, in Äther und Petroläther fast gar nicht auflöst, bei 210° schmilzt und sich, unter dem Mikroskop betrachtet, aus langen, gelben Prismen bestehend erweist.

Analyse:

0·273 g Substanz gaben 0·5815 g CO<sub>2</sub> und 0·104 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·15859 g C und 0·01163 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	57·86	58·09
H .....	4·06	4·26



# Über die Konstitution des $\alpha$ -Pyrokresols

von

**Franz Zmerzlikar.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Im Jahre 1882 beobachtete mein Vater F. Zmerzlikar,<sup>1</sup> damals chemischer Leiter der Teerproduktenfabrik Julius Rütgers in Angern bei Wien, bei der Destillation roher Karbolsäure, welche neben Phenol auch Phenolhomologe in größerer Menge enthielt, die Bildung einer gelbgefärbten Masse von butterartiger Konsistenz, die als letzter Anteil der Destillation vor der Koksbildung überging.

H. Schwarz,<sup>2</sup> der die nähere Untersuchung dieses Produktes unternahm, konnte durch ein langwieriges Trennungsvorgehen drei isomere Substanzen daraus isolieren, denen er, wohl mit Rücksicht auf die Wahrscheinlichkeit ihrer Entstehung aus Kresolen, den Namen Pyrokresole gab.

Er schrieb ihnen zuerst die Molekularformel  $C_{28}H_{14}O$  zu und unterschied

$\alpha$ -Pyrokresol mit dem Schmelzpunkt  $195^{\circ}$  bis  $196^{\circ}$ ,

$\beta$ -Pyrokresol mit dem Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ ,

$\gamma$ -Pyrokresol mit dem Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  bis  $105^{\circ}$ .

Doch schon im nächsten Jahre korrigierte er auf Grund neuer Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung die zuerst aufgestellte Formel und ersetzte sie durch  $C_{15}H_{14}O$ .<sup>3</sup>

W. Bott<sup>4</sup> sowie W. Bott und Miller,<sup>5</sup> die sich später eingehend mit den Pyrokresolen befaßten, bestätigten diese

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 726 (1882).

<sup>2</sup> Ebenda.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 16, 2141 (1883).

<sup>4</sup> Chem. Soc. Ind., 6, 646 (1887).

<sup>5</sup> Soc., 55, 51 bis 56 (1889).

Formel sowie alle anderen auf die Darstellung zahlreicher Derivate bezüglichen Angaben H. Schwarz' und stellten noch mehrere neue Verbindungen aus den Pyrokresolen dar.

Zur Aufklärung der Struktur der Pyrokresole haben diese Arbeiten nicht geführt.

Herr Prof. Goldschmiedt, dem ich die Anregung zu vorliegender Untersuchung verdanke, sprach auf Grund von Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium von R. Jeiteles<sup>1</sup> bei der Destillation von *o*-Kresol über Bleioxyd gemacht worden sind, vermutungsweise die Ansicht aus, die Pyrokresole könnten Dimethylxanthane<sup>2</sup> sein. Da auch andere über die Pyrokresole bekannt gewordene Tatsachen mit dieser Ansicht gut übereinstimmten, unternahm ich es, die Aufklärung der Struktur dieser interessanten Körper sofort in der angedeuteten Richtung zu versuchen.

Als geeignetester Weg hiezu erschien die Kalispaltung des Pyrokresoloxys, welche, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich ist, die Richtigkeit der gemachten Annahme bestätigte.

Das Material, dessen ich mich zu meinen Untersuchungen bediente, war ein von meinem Vater, wohl noch aus der Zeit der Schwarz'schen Untersuchungen, stammendes  $\alpha$ -Pyrokresol. Es war blendend weiß, genau der Beschreibung Schwarz' entsprechend und zeigte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Schwarz' und Bott's den Schmelzpunkt 196°, der sich durch Umkrystallisieren aus Toluol nicht mehr erhöhen ließ. Es war daher als rein anzusehen, was durch das Ergebnis der Verbrennung in Übereinstimmung mit der Schwarz'schen Formel  $C_{15}H_{14}O$  bestätigt wurde.

0.2803 g Substanz gaben 0.8786 g Kohlendioxyd und 0.1691 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$
C .....	85.48	85.71
H .....	6.67	6.66

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 17, 57 (1896).

<sup>2</sup> Nomenklatur nach A. v. Baeyer, A. 372, 98 (1910).



$\alpha$ -Pyrokresoloxyd. Pyrokresol läßt sich, wie H. Schwarz gezeigt hat, sehr leicht durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung in Pyrokresoloxyd verwandeln. Das genau nach den Angaben des Genannten hergestellte Präparat entsprach in allen Eigenschaften seiner Beschreibung, nur wurde der Schmelzpunkt der reinsten Fraktion mit 169 bis 170° gegen 168° (Schwarz) gefunden. Ferner habe ich beobachtet, daß es in konzentrierter Schwefelsäure mit nicht allzu intensiver blauvioletter Fluoreszenz löslich ist.

0·2399 g Substanz gaben 0·7056 g Kohlendioxyd und 0·1192 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$
C .....	80·21	80·35
H .....	5·52	5·35

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf  $\alpha$ -Pyrokresoloxyd. In eine mäßig erhitzte Schmelze von 50 g mit wenig Wasser versetztem Ätzkali wurden 5 g Pyrokresoloxyd unter fortwährendem Rühren allmählich eingetragen. Die Reaktion wurde unterbrochen, sobald eine kleine Probe der Schmelze sich in Wasser nahezu vollständig löslich zeigte. Dann wurde die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und längere Zeit stehen gelassen, wobei sich die anfangs ölige Ausscheidung zum größten Teil als schmutzigbrauner krystallinischer Niederschlag abschied, welcher abfiltriert wurde. In kochendem Wasser ist er größtenteils löslich und scheidet sich beim Erkalten in Gestalt nahezu weißer Nadeln ab, die zwischen 174° bis 183° schmelzen.

Durch Destillation mit Wasserdampf konnte die Substanz leicht gereinigt werden und zeigte nun den Schmelzpunkt 177°, der sich durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht mehr erhöhen ließ. Dies ist der Schmelzpunkt der 3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Carbonsäure.

Die von mir erhaltene Substanz zeigte im Gemisch mit einer reinen, von Kahlbaum bezogenen »Metakresotinsäure« keine Schmelzpunktdepression und gab auch die Ferrichloridreaktion wie diese.

0·2157 g Substanz gaben 0·4985 g Kohlendioxyd und 0·1032 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C .....	63·03	63·15
H .....	5·31	5·26

Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb im Kolben eine sehr geringe Menge einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure zurück, die bei 300° noch nicht flüssig wird. Sie sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, unter teilweiser Zersetzung, ist in Wasser schwer löslich, gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung und bei der Destillation mit Sand Geruch nach Phenol; demnach ist sie zweifellos als Oxyterephthalsäure anzusprechen, die durch weitere Oxydation der primär entstandenen Kresotinsäure gebildet wurde.

Daß in den Mutterlaugen der Kresotinsäure eine andere Säure in nachweisbarer Menge nicht vorhanden war, davon habe ich mich überzeugt.

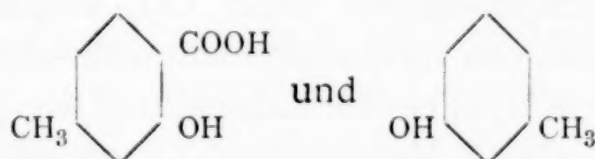
Das schwefelsaure Filtrat von der rohen Kresotinsäure wurde mehrmals ausgeäthert, der Äther bis auf ein geringes Volumen abdestilliert und dann die eingeengte ätherische Lösung dreimal mit einer Lösung von Natriumbicarbonat ausgeschüttelt, um die noch vorhandene Säure zu entfernen. Auch diese konnte als *m*-Kresotinsäure identifiziert werden. Hierauf wurde die Ätherlösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum in einem kleinen Kölbchen unter stetem Zufluß verdampft. Es blieb ein braun gefärbtes Öl von starkem Kresolgeruch zurück, welches in wässriger Lösung eine intensiv blauviolette Eisenreaktion zeigte und mit Bromwasser einen, im Vergleich zu Phenol bei derselben Reaktion, wenig voluminösen Niederschlag gab.

Bei der Destillation ging die Substanz nahezu vollständig als wasserklares Öl bei 201·5° (korr.) über, das in der Kältemischung zum Erstarren zu bringen war und sich bei zirka 1° wieder zu verflüssigen anfang. Da der Siedepunkt des *m*-Kresols bei 202° (im Dampf), sein Schmelzpunkt bei +4° liegt, war man berechtigt, die Substanz schon mit größter Wahrscheinlich-

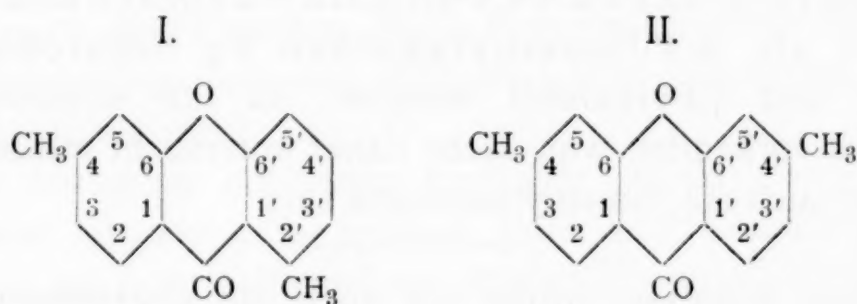
keit als *m*-Kresol anzusprechen. Absolute Sicherheit hierüber konnte durch die Darstellung des Benzoylestere gewonnen werden, da sich die Benzoate der isomeren Kresole nach den Angaben von Béhal und Choay<sup>1</sup> wesentlich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden.

Das durch Destillation gereinigte Kresol wurde genau nach den Angaben der Genannten durch 24 Stunden in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid behandelt, wobei sich schließlich ein farbloses Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde abgedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Schütteln sofort zu schönen Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den für das *m*-Kresolbenzoat angegebenen Schmelzpunkt von  $54^\circ$  zeigten (*o*-Kresolbenzoat: flüssig, *m*-Kresolbenzoat: Schmelzpunkt  $54^\circ$ , *p*-Kresolbenzoat: Schmelzpunkt  $71.5^\circ$ ).

Die Spaltung des  $\alpha$ -Pyrokresoloxys durch Ätzkali in die 3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Carbonsäure und Metakresol



ist ein ausreichender Beweis dafür, daß diese Verbindung in der Tat ein Dimethylxanthon ist, und zwar kann sie nur 4, 2'- oder 4, 4'-Dimethylxanthon sein, entsprechend den Formeln<sup>2</sup>



Das  $\alpha$ -Pyrokresol selbst, welches man leicht durch Reduktion des Oxyds erhalten kann, hat dann die der Formel I oder II entsprechende Xanthanstruktur.

<sup>1</sup> Bl. [3], 11, 603 (1894).

<sup>2</sup> Bezifferung nach A. v. Baeyer, l. c.



Keines dieser Dimethylxanthane ist bekannt, hingegen ist von O. Weber<sup>1</sup> durch Destillation der Metakresotinsäure mit Essigsäureanhydrid ein Dimethylxanthon dargestellt worden, welches er als 3,6-Verbindung<sup>2</sup> ansieht. Der genannte Forscher fand den Schmelzpunkt 166°, während ich an meinem reinsten Pyrokresoloxyd 169° bis 170° beobachtete. Eine weitere Differenz betrifft die Löslichkeit in Benzol, die nach O. Weber gering sein soll, während mein Dimethylxanthon darin selbst in der Kälte ziemlich löslich ist.

Um endgültig über Identität oder Verschiedenheit der beiden Präparate entscheiden zu können, habe ich nach den Angaben O. Weber's das 4,4'-Dimethylxanthon hergestellt und mit meinem Präparat verglichen. Dabei ergaben sich die gleichen Löslichkeitsverhältnisse für Benzol und der gleiche Schmelzpunkt für das synthetisierte und das aus  $\alpha$ -Pyrokresol gewonnene Dimethylxanthon.

Allerdings könnte man einwenden, daß auch bei der synthetischen Darstellung aus Metakresotinsäure die Bildung eines 4,2'-Dimethylxanthons unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung möglich wäre, doch ist dies von vornherein nicht wahrscheinlich. Außerdem hätte dieser Körper bei der Kalispaltung wenigstens geringe Mengen einer 1-Oxy-3-Methylbenzol-2-Carbonsäure, Schmelzpunkt 168°, geben müssen, welche aber, wie früher bemerkt wurde, absolut nicht beobachtet werden konnte.

Es bleibt sonach wohl kein Zweifel daran, daß  $\alpha$ -Pyrokresoloxyd als 4,4'-Dimethylxanthon und  $\alpha$ -Pyrokresol als 4,4'-Dimethylxanthan zu bezeichnen ist.

$\beta$ - und  $\gamma$ -Pyrokresol konnten, da nur unzureichendes Material vorhanden war, nicht näher untersucht werden, doch dürften auch sie Dimethylxanthane sein.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Goldschmiedt für das stets fördernde Interesse, das er meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank abzustatten.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 1745 (1892).

<sup>2</sup> Entspricht nach A. v. Baeyer's Bezifferung der 4,4'-Verbindung.

---



# Über Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden

von

stud. chem. **Hugo Wolf.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

In mehreren Arbeiten<sup>1</sup> ist man ohne Erfolg bemüht gewesen, bei den monomolekularen Schiff'schen Basen Isomeriefälle zu finden, während dies bei komplizierter zusammengesetzten dimolekularen Kondensationsprodukten dieser Art möglich war.<sup>2</sup>

Andeutungen von Isomerie beobachteten erst A. Hantzsch und Schwab<sup>3</sup> beim Benzyliden-*p*-Toluidin. Ebenso fanden in neuester Zeit O. Anselmimo,<sup>4</sup> ferner Manchot und Furlong<sup>5</sup> bei Kondensation von *p*-Homosalicylaldehyd mit Anilin, beziehungsweise von Salicylaldehyd mit *p*-Amidobenzoessäureäthylester Erscheinungen, die sie auf das Vorhandensein zweier isomerer Modifikationen zurückführen, wobei es sich nach dem Erachten dieser Forscher deutlich erkennen läßt, daß chemische Isomerie, nicht etwa bloß eine physikalische Polymorphie vorliegt.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Goldschmiedt unternahm ich es, eine größere Zahl von Kondensationsprodukten der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden dar-

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 2020 (1892). — Ann. chim. phys. 9, 433 bis 436. Eine mir leider nicht zugänglich gewesene Dissertation (Heidelberg 1896).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 27, 1299 (1894).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 34, 822 (1901).

<sup>4</sup> Berl. Ber., 38, 3989 (1905), und 40, 3465 (1907).

<sup>5</sup> Berl. Ber., 42, 3030 und 4383 (1909).

zustellen und insbesondere auf das Auftreten von Erscheinungen zu achten, die auf die Existenz zweier Isomeren zurückzuführen wären. Trotz sorgfältigster Arbeitsweise gelang es mir jedoch nur in zwei Fällen, derartige Beobachtungen zu machen, und zwar bei den »Anilen«, welche Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd mit Anthranilsäure bilden. Bei dem isomeren »Anil« des *m*-Oxybenzaldehyds zeigte sich keine Andeutung von Isomerie. Es hat demnach den Anschein, daß das Vorhandensein und die Stellung der Hydroxylgruppe im Aldehyd für das Auftreten von Isomerie von entscheidendem Einfluß ist.

Die beiden Fälle sind jedoch wesentlich verschieden. Die Anilcarbonsäure aus *p*-Oxybenzaldehyd tritt in zwei Modifikationen auf, von denen die eine gelb, die andere rot gefärbt ist. Doch ist die Trennung der beiden undurchführbar, da die primär auftretende rot gefärbte Modifikation sich sofort in die gelbe — als die stabilere — umlagert. Bei jener des Salicylaldehyds hingegen ist die gelbe die unbeständigere, die sich erst nach längerer Zeit in die rote — als die stabilere — umlagert. In diesem Falle ist eine vollständige Trennung der beiden Modifikationen durchführbar gewesen.

Doch auch kleine Änderungen im Moleküle der Base genügen, wie schon Manchot und Furlong bewiesen haben, um die Bedingungen zum Auftreten von Isomeren im ungünstigen Sinne zu verschieben. Während Manchot und Furlong bei der Kondensation der *p*-Amidobenzoesäure mit Salicylaldehyd nur andeutungsweise Isomerieerscheinungen wahrnehmen konnten, lassen sich die Isomeren der Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit diesem Aldehyd leicht isolieren.

Die Farbe der von mir dargestellten Kondensationsprodukte ist vorherrschend gelb mit Ausnahme der Anilcarbonsäuren aus Dimethylamidobenzaldehyd und Protocatechualdehyd, die rot gefärbt sind, sowie der Anilcarbonsäuren aus Anisaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd, die sich an der Luft leicht röten, welche Wahrnehmung bei dem Anil aus Kresotinsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd auch Puxeddu<sup>1</sup> gemacht hat.

---

<sup>1</sup> Gazz. chem. it., Bd. 38 und 39 (1909).

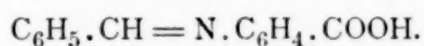
Als Säuren sind die erhaltenen Produkte in verdünnten Alkalien leicht löslich, durch konzentrierte jedoch sowie durch Mineralsäuren und auch beim Erhitzen mit Wasser werden sie zersetzt.

### Experimenteller Teil.

Es wurden folgende Aldehyde mit der Anthranilsäure kondensiert: Benzaldehyd, *p*-Toluyaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Methylsalicylaldehyd, *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal und Zimtaldehyd.

Die Darstellungsweise war in allen Fällen die gleiche. In eine konzentrierte alkoholische Lösung von Aldehyd wurde eine konzentrierte alkoholische Lösung der äquivalenten Menge Säure gebracht. In einzelnen Fällen fand die Kondensation sofort in der Kälte statt, wie beim Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd und Zimtaldehyd. In den übrigen Fällen wurde etwa eine Stunde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt.

#### 1. Benzalanthranilsäure



Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion beendet. Beim Erkalten krystallisierten schwach gelbgefärbte Nadelchen aus, die, nach dem Waschen mit Äther, den konstanten Schmelzpunkt  $128^\circ$  zeigten. Die Synthese gelingt auch beim innigen Verreiben beider Komponenten in einer Reibschale.

Der Körper ist in der Kälte sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Aceton und Chloroform; beim Erwärmen leicht löslich in Amylalkohol, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, Toluol und Xylol.

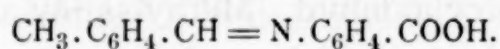
Elementaranalyse und Titration ergaben folgende Werte:

- I. 0.1940 g gaben 0.5315 g  $\text{CO}_2$  und 0.0890 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0.1985 g gaben 12.2  $\text{cm}^3$  N bei  $22^\circ$  und 746 mm.
- III. 0.1590 g Substanz brauchen 7.2  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n. NaOH.



In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N$
	I	II	III	
C .....	74·69	—	—	74·70
H .....	5·10	—	—	4·90
N .....	—	6·8	—	6·20
Mol. Gew. .	—	—	221	225

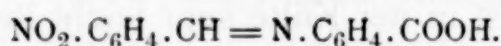
**2. *p*-Tolylidenanthranilsäure**

Dieses Produkt wurde durch Erwärmen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten erhalten. Beim Erkalten krystallisierten zitronengelbe, unter dem Mikroskope rechtwinklig begrenzt erscheinende Plättchen aus, die, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, den Schmelzpunkt  $154^\circ$  zeigten. Sie lösen sich in der Kälte in Chloroform, beim Erwärmen leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Amylalkohol, schwerer in Aceton.

I. 0·2005 g gaben 0·5546 g  $CO_2$  und 0·0971 g  $H_2O$ .II. 0·1470 g gaben 8  $cm^3$  N bei  $23^\circ$  und 748 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$
	I	II	
C .....	75·44	—	75·30
H .....	5·38	—	5·34
N .....	—	6·09	5·90

**3. *o*-Nitrobenzalanthranilsäure**

Gelbe Nadeln, die in reinem Zustande den Schmelzpunkt  $172^\circ$  zeigen und nach längerem Stehen an der Luft sich leicht röten.

Die Anilsäure wird bereits in der Kälte durch Chloroform und Aceton, in der Wärme leicht durch Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Äther, schwerer durch Benzol, Xylol und Toluol gelöst.

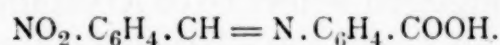


- I. 0·2468 g gaben 0·5630 g CO<sub>2</sub> und 0·0852 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1493 g gaben 14 cm<sup>3</sup> N bei 18° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	I	II	
C .....	62·21	—	62·20
H .....	3·70	—	3·83
N .....	—	10·71	10·40

#### 4. *p*-Nitrobenzalanthranilsäure



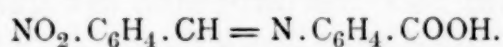
Nach etwa einstündigem Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung erhält man hellgelbe mikroskopische Blättchen, die, mit kaltem Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, bei 162° schmelzen. Sie sind leicht löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

0·2348 g gaben 21·5 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 743·8 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	I	II	
N .....	10·30	—	10·40

#### 5. *m*-Nitrobenzalanthranilsäure



Hellgelbe Nadeln, die, aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, bei 206° schmelzen.

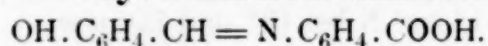
Das Produkt ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

- I. 0·1055 g gaben 0·2403 g CO<sub>2</sub> und 0·0380 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2150 g gaben 19·6 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	I	II	
C .....	62·20	—	62·20
H .....	4·00	—	3·70
N .....	—	10·12	10·40

### 6. *o*-Oxybenzalanthranilsäure



Diese Anilsäure existiert, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben, in zwei verschiedenen Formen: einer gelben und einer roten.

Mischt man alkoholische Lösungen beider Komponenten, erhitzt zum Sieden und bringt durch rasches Abkühlen zum Krystallisieren, so scheiden sich gelbe Krystalle aus, die allmählich eine rote Färbung annehmen.

Man erhält hingegen sofort rote Krystalle, wenn man eine alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes langsam auskrystallisieren läßt.

Die gelbe Modifikation besteht aus kleinen, dünnen Platten, die im auffallenden Lichte unter dem Mikroskope farblos erscheinen. Die rote Modifikation krystallisiert in dicken Prismen, die im auffallenden Lichte unter dem Mikroskope hellgelbe Färbung aufweisen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der gelben Modifikation wurde ein Teil der roten Substanz, die den konstanten Schmelzpunkt  $200^\circ$  zeigte, in den gelbgefärbten Körper auf die weiter unten beschriebene Weise umgewandelt. Bei den in demselben Bad gleichzeitig vorgenommenen Schmelzpunktbestimmungen kann man folgende Beobachtung machen: Zwischen  $125^\circ$  und  $130^\circ$  verfärbt sich der gelbe Körper derart, daß zwischen ihm und dem roten kaum ein Unterschied wahrnehmbar ist. Doch liegt sein Schmelzpunkt bei  $193^\circ$ , während der andere erst bei  $200^\circ$  schmilzt.

Farbe, Krystallhabitus wie Schmelzpunkt sind somit verschieden, Zusammensetzung dagegen gleich, da durch Elementaranalyse folgende Werte ermittelt wurden:

#### Gelbe Krystalle.

I. 0.2321 g gaben 0.5933 g  $\text{CO}_2$  und 0.0981 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1146 g gaben 6.3  $\text{cm}^3$  N bei  $22^\circ$  und 735 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
	I	II	
C .....	69.71	—	69.70
H .....	4.70	—	4.60
N .....	—	6.08	5.80

**Rote Krystalle.**I. 0·3433 g gaben 0·8760 g CO<sub>2</sub> und 0·1436 g H<sub>2</sub>O.II. 0·1339 g gaben 7 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 745 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N
	I	II	
C .....	69·59	—	69·70
H .....	4·64	—	4·60
N .....	—	5·95	5·80

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich wirklich um die der Theorie nach zu erwartende chemische Isomerie handelt. Für letztere Annahme sprechen wohl folgende Beobachtungen, die ich bei Versuchen machen konnte, die experimentell den von Manchot und Furlong angestellten analog waren. Die beiden Modifikationen sind ineinander überführbar. Zu diesem Zwecke muß nur einer der beiden Faktoren, Zeit und Temperatur, von denen der Gleichgewichtszustand zwischen ihnen in der Lösung abhängig ist, nach der einen oder der anderen Richtung hin geändert werden. Werden die roten Krystalle in Amylalkohol gelöst und die Lösung längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann rasch abgekühlt, so scheiden sich zunächst nur gelbgefärbte Krystalle ab. Bringt man nun diese durch Erwärmen in Lösung, erhitzt die Lösung längere Zeit auf die Siedetemperatur und läßt langsam auskrystallisieren, so treten rote Krystalle auf. Läßt man die ausgeschiedenen gelben Krystalle in der Mutterlauge längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so zeigen sich schon etwa nach drei Stunden vereinzelte rote Punkte und nach längerem Stehen (24 bis 28 Stunden) haben sich beinahe alle in die roten Krystalle umgewandelt.

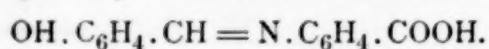
Sowohl bei dieser Anilsäure wie bei der *p*-Oxybenzalanthranilsäure, bei der man ebenfalls zur Annahme von Isomerie berechtigt sein dürfte, wurden diese Umwandlungen nie bei trockenen Präparaten, sondern nur dann beobachtet, wenn die Körper in Berührung mit dem Lösungsmittel waren; die Umwandlung wird durch Belichtung oder Erwärmung nicht bewirkt.

Die Anilsäuren sind leicht löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol,



Toluol, Xylol und Chloroform, ohne daß bei dem qualitativen Versuche ein Unterschied der Löslichkeit der beiden Modifikationen hätte konstatiert werden können.

### 7. *p*-Oxybenzalanthranilsäure



Äquivalente Mengen der beiden Komponenten wurden in ätherischer Lösung gemischt. Nach einiger Zeit entstanden rote Krystalle, die sich jedoch in kurzer Zeit größtenteils in gelbe umgewandelt hatten. Wenn man diese gelben Krystalle in warmem Alkohol löst und sofort die Lösung durch eine Kältemischung abkühlt, so entstehen rote Krystalle, die zu warzenförmigen Drusen gruppiert sind, sich jedoch sofort, wie nur die Temperatur ein wenig steigt (Herausnehmen aus der Kältemischung), in die gelbe Modifikation (gelbe Nadeln) umlagern. Schmelzpunkt  $224^\circ$ .

Die beiden Modifikationen weisen eine verschiedene Löslichkeit in Äther auf. Schüttelt man Mischkrystalle mit diesem Lösungsmittel auf, so lösen sich die gelben Krystalle, während der Rückstand aus roten Krystallen besteht.

Die rote Modifikation ist bei dieser Anilsäure die schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht mehr beständige.

Infolge der Unmöglichkeit einer scharfen Trennung und im Hinblick auf die Analogie mit dem vorher beschriebenen Falle wurden die quantitativen Bestimmungen lediglich von der gelben Modifikation gemacht. Sie lieferten folgende Resultate:

I.  $0.1765 \text{ g}$  gaben  $0.4528 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.0722 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

II.  $0.2640 \text{ g}$  gaben  $15.2 \text{ cm}^3$  N bei  $17^\circ$  und  $740 \text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

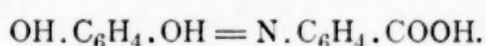
	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
	I	II	
C .....	69.97	—	69.70
H .....	4.54	—	4.60
N .....	—	5.73	5.80

Die Substanzen lösen sich in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton,



sie sind fast unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform.

### 8. *m*-Oxybenzalanthranilsäure



Da sowohl bei der Anilsäure aus Salicylaldehyd wie aus *p*-Oxybenzaldehyd Isomerie festgestellt werden konnte, so war es von Interesse, auch diesen Aldehyd daraufhin zu untersuchen. Die Synthese wurde unter denselben Bedingungen wie bei den beiden vorher beschriebenen Fällen bewerkstelligt und bald rasche, bald langsame Krystallisation herbeigeführt; es schied sich stets ein gelb gefärbter Körper ab. Auch die angestellten Umwandlungsversuche waren von keinem Erfolg begleitet.

Die prismatischen Kryställchen sind gelb und schmelzen bei 182°. Sie sind löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol, Toluol und Xylol.

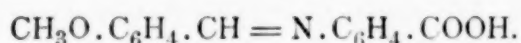
I. 0·1520 *g* gaben 8·4 *cm*<sup>3</sup> N bei 25° und 749 *mm*.

II. 0·3240 *g* brauchten 7·3 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
N .....	6·15	—	5·80
Mol. Gew. ....	—	225	241

### 9. *o*-Methoxybenzalanthranilsäure



Gelbe Nadeln, die, aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, bei 128° schmelzen.

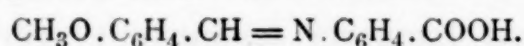
Die Anilsäure löst sich in der Kälte in Chloroform und Aceton, in der Wärme in Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther.

0·1420 g gaben 0·1295 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$
OCH <sub>3</sub> .....	12·04	12·15

#### 10. *p*-Methoxybenzalanthranilsäure



Die Kondensation geht bereits in der Kälte vor sich. Doch wurde die alkoholische Lösung der Komponenten, um eine größere Ausbeute zu erzielen, eine Stunde am Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten gelbe, rechtwinklig begrenzte, flache Platten aus. Stets bildete sich am Rand der Schale eine dunkelbraune Schmiere, die beim Eintrocknen rot, mit Lösungsmittel übergossen, wieder gelb wurde. Die gelben Krystalle röten sich bei längerem Liegen an der Luft, wobei ein deutlicher Geruch nach dem Aldehyd auftritt. Schmelzpunkt 142°.

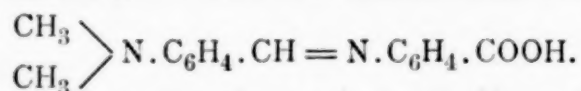
Die Anilsäure ist in der Kälte löslich in Chloroform und Aceton, in der Wärme leicht in Benzol, Xylol, Toluol, Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, schwer in Äther.

0·1575 g gaben 0·1440 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$
OCH <sub>3</sub> .....	12·06	12·15

#### 11. Dimethylaminobenzalanthranilsäure



Die Reaktion verläuft bereits in der Kälte. Es bilden sich rote Spieße von derselben charakteristischen ziegelroten Farbe, wie das Kondensationsprodukt dieses Aldehyds mit Benzidin. Schmelzpunkt 214°.

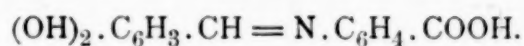
Sie werden in der Wärme leicht gelöst durch Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Toluol und Xylol, schwer durch Benzol und Äther.

- I. 0·1920 g gaben 0·5090 g CO<sub>2</sub> und 0·1030 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1270 g gaben 12·2 cm<sup>3</sup> N bei 27° und 744 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
	I	II	
C .....	72·30	—	72·39
H .....	5·96	—	6·00
N .....	—	10·31	10·44

### 12. 3-4-Dioxybenzalanthranilsäure



Warzenförmige, rote, glitzernde Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei 226° unter Schwärzung zersetzen.

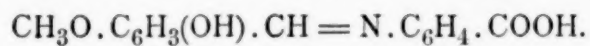
Der Körper ist löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in warmem Benzol, Xylol, Toluol, Chloroform, Aceton und Äther.

- I. 0·3225 g gaben 0·7764 g CO<sub>2</sub> und 0·0188 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2778 g gaben 14·1 cm<sup>3</sup> N bei 23° und 737 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N
	I	II	
C .....	65·66	—	65·37
H .....	4·47	—	4·28
N .....	—	5·60	5·40

### 13. (3)-Methoxy-(4)-Oxybenzalanthranilsäure



Beim Erkalten der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten erhält man feine zitronengelbe Nadelchen, die unter dem Mikroskope Längsriefen zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°.

Sie lösen sich leicht in warmem Äther, Alkohol, Aceton, Amylalkohol und Eisessig, schwer in warmem Chloroform, fast unlöslich in warmem Benzol, Xylol und Toluol.

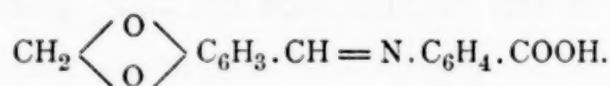
I. 0·2117 g gaben 0·5055 g CO<sub>2</sub> und 0·0110 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3127 g gaben 14·5 cm<sup>3</sup> N bei 24° und 736 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N
	I	II	
C .....	64·90	—	65·22
H .....	4·65	—	4·71
N .....	—	5·09	5·14

#### 14. Methylenäther der (3, 4)-Dioxybenzalanthranilsäure



Hellgelbe mikroskopische Blättchen, rechtwinklig begrenzt, die bei 188° schmelzen.

Das Produkt ist leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Amylalkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in warmem Benzol, Toluol und Xylol.

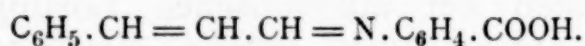
I. 0·2185 g gaben 0·5345 CO<sub>2</sub> und 0·0755 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2170 g gaben 10·5 cm<sup>3</sup> N bei 23° und 739 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N
	I	II	
C .....	66·72	—	66·90
H .....	3·84	—	4·09
N .....	—	5·45	5·02

#### 15. Cinnamylidenanthranilsäure



Beim Mischen äquivalenter Mengen von Zimtaldehyd und Anthranilsäure in alkoholischer Lösung fällt sofort ein



gelber, anscheinend amorpher Niederschlag aus. Wird dieser rasch trocken gesaugt, so entsteht stets an der Oberfläche eine Rotfärbung. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester und Toluol erhält man gelbe Krystalle, die bei  $156^{\circ}$  schmelzen. Erwärmt man die Substanz auf  $100^{\circ}$ , so färbt sie sich an der Oberfläche rot und starker Geruch nach Zimtaldehyd macht sich bemerkbar.

Die Anilsäure löst sich leicht in warmem Alkohol, Äther, Essigester, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Chloroform.

I.  $0.1840\text{ g}$  gaben  $0.5154\text{ g CO}_2$  und  $0.900\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.1335\text{ g}$  gaben  $7.5\text{ cm}^3\text{ N}$  bei  $28^{\circ}$  und  $742\text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
	I	II	
C .....	76.39	—	76.49
H .....	5.43	—	5.17
N .....	—	5.98	5.55

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Goldschmiedt haben eine Reihe seiner Schüler<sup>1</sup> die Verdrängung von Atomgruppen einer genauen Untersuchung unterworfen, bei denen ein Stickstoffatom doppelt an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

So unternahm ich es, bei den von mir dargestellten Körpern die Gruppe  $=\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$  durch den Phenylhydrazinrest zu ersetzen. Die Reaktion gelang bei allen Versuchen. Erhitzt man die alkoholische Lösung der Anilcarbonsäuren mit der äquivalenten Menge reinen Phenylhydrazins, so erhält man nach etwa halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in beinahe quantitativer Ausbeute die entsprechenden Hydrazone, die nach ihrer Reinigung als solche nach den in der Literatur angegebenen Eigenschaften identifiziert wurden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 907 (1902); 25, 597 (1904); 26, 335 (1905); 27, 839 (1906), 30, 29 (1909); 31, 87 (1910).

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Guido Goldschmiedt, unter dessen Leitung ich die Untersuchungen durchgeführt habe, seine ausgezeichnete Unterstützung in Rat und Tat in vollstem Maße angedeihen lassen, wofür ich ihm hiemit meinen innigsten Dank sage.

# Über 2,3-Oxynaphthoesäure und deren Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd

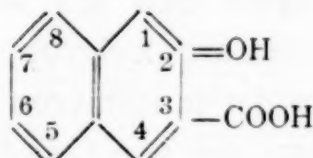
von

Mag. pharm. **Franz Friedl.**

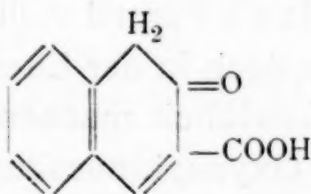
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Die von Schmitt und Burkhard<sup>1</sup> dargestellte 2,3-Oxynaphthoesäure vom Schmelzpunkt 216° ist gelb gefärbt. Diese Farbe auf die Struktur der Säure zurückzuführen ist schon wiederholt versucht worden. Schmid<sup>2</sup> schreibt ihr folgende Strukturformel zu:



Da aber mit dieser Formel die gelbe Farbe nicht erklärt wäre, so zieht Möhlau<sup>3</sup> den Schluß, daß die Säure in einer tautomeren Form



zu reagieren imstande ist.

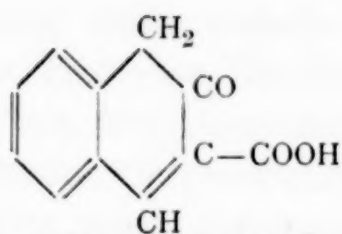
Auch andere Forscher schlossen sich dieser Auffassung an, so H. Meyer,<sup>4</sup> welcher betont, daß dieser Säure eine parachinoide Struktur:

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 2702 (1887).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 26, 1114 (1893).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 28, 3100 (1895).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 790 (1901).



mit einer sauren Methylengruppe zu geben ist, da nur auf diese Weise ihre gelbe Farbe und leichte Esterifizierbarkeit erklärt werden könne. Es erscheint jedoch zum mindesten fraglich, ob man einem Körper von dieser Struktur wirklich eine *p*-chinoide Bindung zuzusprechen berechtigt ist, denn die doppelte Bindung, welche paraständig zur CO-Gruppe steht, gehört einem echten Benzolkern an und außerdem wäre der chinoide Kern nach dieser Auffassung tetrahydriert und nicht dihydriert. Die Formel Möhlau's dürfte daher mehr Wahrscheinlichkeit haben und die Farbe der Substanz wäre dann auf die chromophore Gruppe  $C=C-C=O$ , die sich in zyklischer Anordnung an den Benzolkern anschließt, zurückzuführen; als auxochrome Gruppe erscheint dann, wie Meyer bereits hervorgehoben hat, die saure Methylengruppe und als solche ist auch die im Chromophor substituierte Carboxylgruppe anzusehen. Die Säure reagiert jedoch auch in der tautomeren Enolform, wie aus der blauen Ferrireaktion, aus der von Gradenwitz<sup>1</sup> dargestellten Acetylverbindung und aus der durch v. Kostanecky<sup>2</sup> erwiesenen Möglichkeit der Überführung in ein Xanthonderivat hervorgeht.

Wenn auch Möhlau's Formel vollkommen zu befriedigen vermag, so finden sich doch in der Literatur keine Reaktionen, die die Ketoform zur Gewißheit machen; denn die Darstellung einer Verbindung aus Oxynaphthoesäure und Phenylhydrazin durch Schöpf,<sup>3</sup> welcher von dem Genannten die Struktur eines Carbazolderivates zugesprochen wird, kann nicht als sicherer Beweis für dieselbe gelten, zumal der Gang der Reaktion nicht ganz durchsichtig ist und das entstandene Phenylcarbazol zum Teil andere Eigenschaften besitzt, als man von

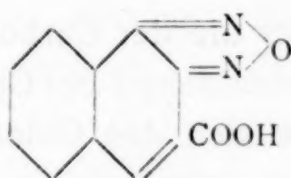
<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 2624 (1894).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 25, 1641 (1892).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 29, 268 (1896).



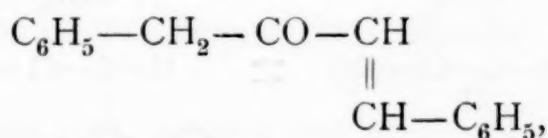
einem solchen Körper erwarten dürfte. Einen Beitrag zur Aufklärung der Tautomerieverhältnisse der Säure lieferte v. Kostanecky,<sup>1</sup> obwohl er nur nachweisen wollte, daß sich das Carboxyl in  $\beta$ -Stellung und nicht in  $\alpha$ -Stellung befindet. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Naphthoesäure erhielt er ein Nitrosoderivat, welches beim nachherigen Behandeln mit Hydroxylamin in eine Naphthalindioximanhydrid-carbonsäure übergeht.



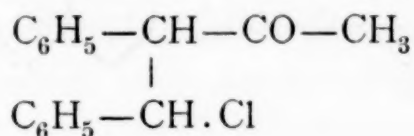
Bei dieser Reaktion ist erst die Methylengruppe, dann die Keto-Gruppe in Reaktion getreten.

Nachdem in dem hiesigen Laboratorium wiederholt Kondensationen zwischen aromatischen Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von trockenem Salzsäuregas mit sehr schönem Erfolge durchgeführt worden sind, so war es nicht ausgeschlossen, daß die 2,3-Oxynaphthoesäure sich ähnlich verhalten könnte.

In der zuerst von Goldschmiedt und Knöpfer<sup>2</sup> durchgeführten Kondensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd zeigte sich, daß das angewandte Kondensationsmittel von großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist. In einer weiteren Arbeit von Goldschmiedt und Krczmař<sup>3</sup> wurde der Beweis geführt, daß bei Gegenwart von Alkalihydrat sich Cinnamenylbenzylketon



bei Gegenwart von Salzsäure Chlorbenzylphenylaceton



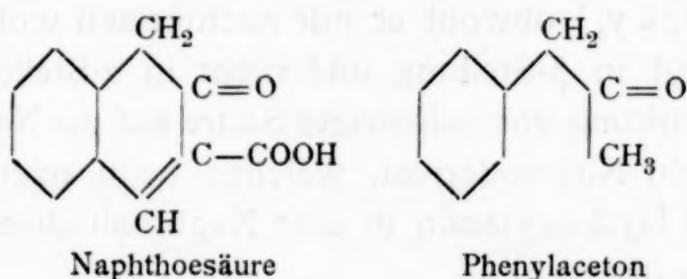
bildet.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 26, 2897 (1893).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 437 (1897); 19, 406 (1898).

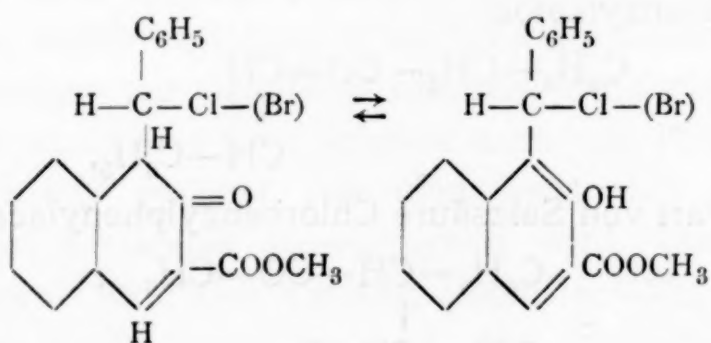
<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 659 (1901).

Da nun die Oxynaphthoesäure in ihrer Ketoform eine analoge Struktur wie Phenylaceton besitzt,



so war zu erwarten, daß die der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure reagieren werde, indem sich das Chlor an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches die wenigsten elektronegativen Gruppen enthält oder am weitesten von der Carbonylgruppe entfernt ist. Diese Erwartung hat, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, ihre Bestätigung gefunden.

Molekulare Mengen von Naphthoesäureester und Benzaldehyd in verschiedenen Lösungsmitteln dem kondensierenden Einfluß von trockenem Salzsäuregas ausgesetzt, ergaben ein negatives Resultat. Aufmerksam gemacht durch die leichte Löslichkeit des Esters in Benzaldehyd, wurde schließlich in eine solche Lösung, gesättigt bei 0°, in einem Falle Chlor-, im anderen Bromwasserstoff eingeleitet. Der absorbierte Halogenwasserstoff wirkte unter diesen Bedingungen kondensierend, denn es konnte ein Reaktionsprodukt erhalten werden, welchem auf Grund der Analyse und seines Verhaltens die tautomeren Formeln:



zukommen.

Der Körper gibt mit verdünnter neutralisierter Ferrilösung eine grüne Reaktion, welche Farbe beim Erwärmen verblaßt und beim Abkühlen wieder auftritt. Der Naphthoesäureester gibt eine blaue Phenolreaktion. Der Körper ist nur ganz

schwach gelb gefärbt und besitzt gemäß seiner Bildungsweise eine Ketostruktur, wiewohl dieselbe durch eine einfache Reaktion, wie mit Nitroprussidnatrium und Alkali, nicht nachweisbar ist. Als rationelle Bezeichnung würde sich dann für die Ketoform 1-Chlorbenzyl-2-Keto-1-Dihydronaphthalin-carbonsäuremethylester-3, für die Enolform 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 ergeben. Dieser halogenhaltige Körper zeigt eine sehr große Reaktionsfähigkeit gegen Wasser, Alkohole, Phenole, Ammoniak und Amine, das Halogen konnte mit großer Leichtigkeit gegen die Gruppen OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ausgetauscht werden. Diese große Beweglichkeit des Halogens ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß sich dasselbe in  $\alpha$ -Stellung zu zwei aromatischen Kernen, einerseits Benzol-, andererseits Naphthalinkern, befindet. Auf die Wichtigkeit der  $\alpha$ -Stellung hat in allerletzter Zeit J. v. Braun<sup>1</sup> hingewiesen, indem er zeigte, daß das Benzylbromid in bezug auf seine Ätherifizierbarkeit das Endglied in der Reihe  $(C_6H_5)_3C-Br$ ,  $(C_6H_5)_2C=HBr$ ,  $C_6H_5-C\equiv H_2Br$  bildet; denn die erstere dieser Verbindungen wird schon in der Kälte von absolutem Alkohol in den Äther verwandelt. Befindet sich in  $\alpha$ -Stellung zum Halogen kein aromatischer Kern, so verschwindet die Reaktionsfähigkeit gegen Alkohol. Diese Labilität des Halogens tritt aber nicht unbedingt auf, wenn die von Braun gekennzeichnete Strukturbedingung ( $\alpha$ -Stellung zu einem aromatischen Kern) erfüllt ist; denn das früher erwähnte Chlorbenzylphenylacetone sowie viele seiner aromatischen Substitutionsprodukte können unverändert wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Eine wichtige Rolle kommt den in dem Benzolkern befindlichen Substituenten jedenfalls zu. So konnte Hertzka<sup>2</sup> aus *p*-Methoxychlorbenzylidibenzylketon und *m-p*-Methylendioxychlorbenzylidibenzylketon sehr leicht die Äther darstellen, während die zahlreichen, von Schimetschek<sup>3</sup> herrührenden

<sup>1</sup> Berl. Ber., 43, 1350 (1910).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 238 (1905).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 1 (1906).



Verbindungen, welche eine Hydroxyl- in *p*-, die Nitrogruppe in *o*- oder *p*-Stellung, Chlor in Orthostellung besitzen, durch Alkohol nicht in Äther übergeführt werden können.

Die vorliegenden halogenhaltigen Körper reihen sich nun an das Mittelglied der von Braun aufgestellten Reihe an. Die Substitution des Halogens der neu dargestellten Substanzen durch Hydroxyl und Oxyalkyl wird durch bloßes Erhitzen mit Wasser oder Alkoholen bewirkt. Ammoniak und Anilin wirken schon teilweise in der Kälte ein.

Beim Erhitzen im Vakuum wäre zu erwarten gewesen, daß die Körper nach ihrer analogen Konstitution wie jene Kondensationsprodukte von Goldschmiedt, Hertzka und Schimetschek unter Halogenwasserstoffabspaltung in ungesättigte Verbindungen hätten übergehen sollen. Wohl konnte der abgespaltene Halogenwasserstoff zum größten Teile durch Titration bestimmt werden, dagegen konnte die im Kölbchen zurückgebliebene harzige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, nicht identifiziert werden. Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß alle in Frage kommenden Verbindungen einen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, daher racemisch sein müssen. Der Versuch, durch Einführen eines optisch aktiven Oxymenthyls und durch fraktionierte Krystallisation zu optisch aktiven Körpern zu gelangen, ist im Gange. Alle diese substituierten Körper wie auch die ursprünglichen Kondensationsprodukte geben eine grüne Eisenreaktion, weswegen auch bei allen ein Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform, zum mindesten in Lösung, anzunehmen ist. Schon ganz geringe Mengen von diesen Substanzen färben konzentrierte Schwefelsäure intensiv violettrot, auf Zusatz einiger Tropfen salpetersäurehaltiger Schwefelsäure schön smaragdgrün. Ist an Stelle des Halogens Wasserstoff eingetreten, so bewirkt Ferrichlorid eine blaue Farbenreaktion und konzentrierte Schwefelsäure wird nur schwach gelb gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt letztere Substanz ein blendend weißes Acetylprodukt.

---



## Experimenteller Teil.

Der 2, 3-Oxynaphthoesäuremethylester wurde nach der allgemein üblichen Art durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung der Säure bereitet. Seine Bildung erfolgt, worauf schon wiederholt aufmerksam gemacht worden ist, sehr leicht und verläuft fast quantitativ. Da der Ester einen niederen Schmelzpunkt besitzt, ist es von Vorteil, insoferne man überhaupt erwärmt, die Wasserbadtemperatur nicht über 70° steigen zu lassen, weil dadurch ein Ausscheiden des Esters in öligor Form vermieden, er vielmehr beim Erkalten in schönen hellgelben Krystallnadeln fast rein gewonnen werden kann. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt er den Schmelzpunkt<sup>1</sup> 73°; er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig und gibt mit neutralisierter Eisenchloridlösung eine blaue Reaktion. Von verdünnten Alkalien wird er mit gelber Farbe gelöst und zerfällt dabei schon in der Kälte zum größten Teil in seine Komponenten. Er besitzt einen aromatischen Geruch.

0·2213 g Substanz lieferten 0·2534 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$
OCH <sub>3</sub> .....	15·24	15·35

1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester 3.  
1 Mol Naphthoesäuremethylester wurde in 5 Mol Benzaldehyd gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Die anfangs klare gelbe Lösung trübte sich unter Braunfärbung. Um die Menge der absorbierten Säure festzustellen, wurde das Gefäß während des Einleitens wiederholt gewogen. Die Sättigung war erreicht, nachdem ungefähr auf 1 Mol Ester 2 Mol Salzsäure kamen. Die trübe, mit Salzsäure gesättigte Lösung wurde darauf gut verschlossen 24 Stunden

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 790 (1901). H. Meyer, 72°.

sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sie zu einem braunen Krystallkuchen erstarrt war. Dieser wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds so rasch als möglich abgesaugt, mit kaltem Benzol gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Der chlorhaltige Körper wird in Berührung mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln partiell zersetzt und läßt sich daher nur aus vollkommen hydroxylfreien Lösungsmitteln, wie mit Natrium getrocknetem Benzol, umkrystallisieren; er bildet dann mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 160 bis 161° und spaltet, über diese Temperatur erhitzt, langsam Salzsäure ab. Vollkommene Zersetzung tritt bei 220 bis 225° ein.

- I. 0·3253 g Substanz lieferten 0·8342 g CO<sub>2</sub> und 0·1410 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1588 g Substanz lieferten 0·0710 g AgCl.  
 III. 0·2865 g Substanz lieferten 0·2071 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> Cl.
	I.	II.	III.	
C .....	69·93	—	—	69·82
H .....	4·85	—	—	4·59
Cl .....	—	11·05	—	10·86
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	9·61	9·49

1-Brombenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 wurde auf genau dieselbe Art dargestellt wie der vorhergehende Körper. Der eingeleitete Bromwasserstoff wurde über Phosphor-pentoxyd getrocknet und wirkte viel schneller kondensierend, indem nach zweistündigem Einleiten die Reaktion beendet war, da die Aldehydlösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einmal erstarrte. Nach Entfernen des Benzaldehyds und Umkrystallisieren aus getrocknetem Benzol trat Konstanz des Schmelzpunktes des mikrokristallinen hellgelben Präparates bei 183° ein. Die Ausbeute an brom- wie chlorhaltigem Kondensationsprodukt betrug durchschnittlich 85% der theoretischen.

- I. 0·1798 g Substanz ergaben 0·0908 g AgBr.  
 II. 0·2294 g Substanz ergaben 0·1385 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3Br$
	I.	II.	
Br .....	21.48	—	21.56
OCH <sub>3</sub> .....	—	8.03	8.35

1-Hydroxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 enthält statt des Halogens eine Hydroxylgruppe. Nach etwa halbstündigem Kochen des halogenhaltigen Körpers mit Wasser war das Chlor noch nicht vollständig abgespalten, wie durch die Titration eines aliquoten Teiles der wässrigen Lösung und dem qualitativen Nachweis des Chlors in dem Reaktionsprodukt festgestellt worden ist. Die freiwerdende Salzsäure wirkt übrigens zersetzend auf die Substanz ein, denn Benzaldehydgeruch ist deutlich wahrnehmbar. Zur vollkommenen Umsetzung war es notwendig, auf 2 g Ausgangsmaterial mehrmals je 50 cm<sup>3</sup> Wasser durch 20 Minuten bei Siedetemperatur einwirken zu lassen. In dieser Weise erhält man etwa 1.2 g Hydroxyderivat. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet die Substanz nur schwach gelblich gefärbte, glitzernde, nadelartige Prismen. Schmelzpunkt 174 bis 175°.

I. 0.1945 g Substanz lieferten 0.5258 g CO<sub>2</sub> und 0.0925 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1323 g Substanz lieferten 0.1027 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4$
	I.	II.	
C .....	73.74	—	74.01
H .....	5.32	—	5.20
OCH <sub>3</sub> .....	—	10.32	10.06

Versuche, das Chlor durch Einwirken von Kalilauge zu entfernen, mißlingen, da die Zersetzung des Körpers in der Wärme ziemlich rasch vor sich geht, in der Kälte aber die Reaktion sehr langsam verläuft, wobei ebenfalls Benzaldehydgeruch auftritt. Dagegen konnte bei Behandeln des halogenhaltigen Produktes mit feuchtem Silberoxyd leicht obiger Körper erhalten werden.

1-Acetoxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. 3 g der vorstehend beschriebenen Substanz wurden



mit 30 g Essigsäureanhydrid durch 1 1/2 Stunden erhitzt und das erkaltete Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein schwach gelb gefärbter Körper krystallinisch ausschied. Dieser wurde getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, er ist dann schwach gelb und bildet mikroskopische kurze Prismen mit schief aufgesetzten spitzen Pyramiden. Schmelzpunkt 136 bis 137°. Ausbeute 1.6 g.

I. 0.2025 g Substanz ergaben 0.5354 g CO<sub>2</sub> und 0.0947 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1492 g Substanz ergaben 0.1015 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>
	I.	II.	
C .....	72.10	—	72.00
H .....	5.22	—	5.14
OCH <sub>3</sub> .....	—	9.04	8.85

1-Acetoxybenzyl-2-Acetoxy-naphthoesäuremethylester-3. Da die vorhergehende Acetylverbindung noch eine Eisenreaktion gibt, so wurde versucht, auch noch das zweite durch Enolisierung gebildete Hydroxyl zu acetylieren. 5 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in 35 g Acetanhydrid gelöst und mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat durch 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, wodurch eine klebrige plastische Masse zur Ausscheidung kam, die in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther, Petroläther und Essigester schwer löslich ist. Aus einer Lösung in Benzol kann man jedoch durch reichlichen Zusatz von Petroleumäther ein blendend weißes amorphes Pulver ausfällen, welches bei 70 bis 73° schmilzt und sich bei 85° unter Aufschäumen zersetzt. Von einer Reindarstellung wurde abgesehen, da die Substanz aus allen Lösungsmitteln sich amorph ausscheidet. Es wurde konstatiert, daß diese Verbindung, die wohl 1-Acetoxybenzyl-2-Acetoxy-naphthoesäuremethylester-3 sein dürfte, in alkoholischer Lösung keine Eisenreaktion zeigt.

1-Oxymethylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester 3. 2 g des chlorhaltigen Kondensationsproduktes wurden mit 50 g absolutem Methylalkohol 4 Stunden erhitzt, nach



welcher Zeit die Umsetzung beendet war, da der Alkohol sehr stark sauer reagierte und ein in Alkohol unlöslicher halogenfreier Körper sich abgeschieden hatte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol bildet die Substanz harte, gelbliche, lange und flache Prismen vom Schmelzpunkt  $177^{\circ}$ . Ausbeute 1.66 g.

- I. 0.2491 g Substanz lieferten 0.6779 g  $\text{CO}_2$  und 0.1272 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.1628 g Substanz lieferten 0.2357 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$
C .....	74.21	—	74.52
H .....	5.71	—	5.59
$\text{OCH}_3$ .....	—	19.27	19.25

1-Oxyäthylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 wurde ganz analog dargestellt wie der vorhergehende Äther. 2 g Ausgangsmaterial wurden mit 50 g absolutem Äthylalkohol erhitzt. Das Reaktionsprodukt, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet dann nur schwach gelbstichige, wollig verfilzte, feine lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $116$  bis  $117^{\circ}$ . Ausbeute 1.3 g.

0.1533 g Silbersalz lieferten 0.2136 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$
$\text{OCH}_3 + \text{OC}_2\text{H}_5$ ....	23.32	22.61

1-Oxyphenylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. Um das Halogen des Kondensationsproduktes durch Oxyphenyl zu ersetzen, wurden 2 g mit etwas mehr als der äquivalenten Menge krystallisierten Phenols in 50 g trockenen Benzols gelöst und am Wasserbade durch 2 Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Aus der klaren gelblichen Lösung fällt beim Eindunsten ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der in Alkohol schwer löslich ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol konnte er

in mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  erhalten werden. Ausbeute 1.2 g.

I. 0.2017 g Substanz lieferten 0.5740 g  $\text{CO}_2$  und 0.0965 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.2100 g Substanz lieferten 0.1267 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$
	I.	II.	
C .....	77.68	—	78.08
H .....	5.33	—	5.20
$\text{OCH}_3$ .....	—	8.03	8.08

Nachdem durch die Darstellung dieser Körper die leichte Vertretbarkeit des Halogens im Kondensationsprodukt durch Hydroxyl und Oxyalkyle erwiesen war, wurde die Einwirkung von Aminen untersucht. Auch bei diesen Reaktionen ging die Umsetzung glatt vonstatten.

1-Aminobenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. 4 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in Benzol gelöst und durch die klare gelbe Lösung getrocknetes Ammoniakgas geleitet. Die Lösung wurde dabei immer dunkler gefärbt bis orangerot, zugleich trübte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Salmiak. Nach kurzer Zeit hatte die Lösung wieder schwach gelbe Farbe angenommen. Beim Einengen der von Ammoniumchlorid durch Filtration befreiten Lösung wurde der gebildete Aminokörper erhalten; er ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. Aus Chloroform unter Zusatz von letzterem umkrystallisiert, wird er in schwach gelben, mikroskopischen Prismen erhalten. Schmelzpunkt  $220^{\circ}$ . Ausbeute 1.7 g.

I. 0.1460 g Substanz lieferten  $5.8 \text{ cm}^3$  Stickstoff.  $t = 25^{\circ}$ ,  $B = 738 \text{ mm}$ .

II. 0.1308 g Substanz lieferten 0.0994 g AgJ.

III. 0.3045 g Substanz lieferten 0.2092 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$
	I.	II.	III.	
N .....	4.36	—	—	4.56
$\text{OCH}_3$ .....	—	10.11	9.14	10.10

1 - Anilidobenzyl - 2 - Oxynaphthoesäuremethylester - 3. 2 g halogenhaltiger Körper, in Benzol gelöst, wurden mit der dreifachen molekularen Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Die Lösung begann sich auf Zusatz des letzteren sofort zu trüben. Nach einstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde von dem gebildeten salzsauren Anilin abgesaugt und der Rückstand mit heißem Benzol gewaschen. Aus dem stark eingeeengten Filtrat krystallisierte dann ein schwach gelb gefärbter Körper, der, durch Waschen mit angesäuertem Wasser vom Anilin befreit, aus Chloroform in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt  $214^{\circ}$  erhalten wurde. Ausbeute 1.5 g.

I. 0.2222 g Substanz lieferten  $7.4 \text{ cm}^3$  Stickstoff.  $t = 22^{\circ}$ ,  $B = 737 \text{ mm}$ .

II. 0.2546 g Substanz lieferten 0.1581 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$
	I.	II.	
N .....	3.69	—	3.66
$\text{OCH}_3$ .....	—	8.26	8.09

1 - Anilidobenzyl - 2 - Oxynaphthoesäuremethylester - 3 - Chlorhydrat. Das Salz entsteht durch Einleiten von Salzsäure in eine Chloroformlösung des vorhergehenden Körpers. Beim Eindunsten fällt es in Form von nahezu weißen Krystallnadeln aus und schmilzt unter Zersetzung bei  $175^{\circ}$ .

0.3115 g Substanz lieferten 0.1055 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$
Cl .....	8.39	8.46

1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäure-3. Bei den Methoxylbestimmungen aller untersuchten Substanzen wurde aus der Jodwasserstoffsäure immer die gleiche Substanz, eine in schönen zitronengelben Nadeln krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt  $224^{\circ}$  erhalten. Zur Gewinnung größerer Mengen dieser



Säure wurden 5 g des chlorhaltigen Körpers mit einigen Kubikzentimetern Acetanhydrid versetzt, hierauf nach Zufügen von Jodwasserstoffsäure 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit schwefliger Säure entfärbt und das ausgeschiedene Produkt in der berechneten Menge Sodalösung in der Kälte gelöst. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt, der Niederschlag getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Die Säure bildet dann schöne gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $224^{\circ}$ . Ausbeute 2.3 g. Mit verdünnter Eisenchloridlösung gibt die Säure eine blaue Farbenreaktion, konzentrierte Schwefelsäure wird nur gelb gefärbt.<sup>1</sup> Die Ammonsalzlösung der Säure gibt mit Metallsalzen, ausgenommen die Alkalisalze, sehr schwer lösliche amorphe Niederschläge. Die Säure besitzt eine gelbe Farbe, was wie bei der 2, 3-Oxynaphthoesäure die Ketoform wahrscheinlich macht, andererseits beweist die Eisenreaktion und die noch zu erörternde Bildung eines weißen Acetylderivates das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe, so daß auch hier ein Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform anzunehmen ist. Sie ist auch eine gesättigte Verbindung, denn bei Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung im Sonnenlicht tritt, da sofort reichliche Bromwasserstoffbildung zu beobachten ist, nicht Addition sondern Substitution ein. Verdünnte Permanganatlösung wird anfangs grün gefärbt und erst nach geraumer Zeit erfolgt Abscheidung von Braunstein. Die Säure, welche sich schwer verbrennen läßt, gab bei der Verbrennung immer zu niedrige und wechselnde Kohlenstoffzahlen. Das Molekulargewicht durch Titration ermittelt, stimmte gut mit dem berechneten überein.

0.3000 g Substanz verbrauchten  $11 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ KOH}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$
Molekulargewicht . . . . .	272.7	278

Eine Silberbestimmung ergab bei 0.1943 g Silbersalz 0.0540 g Silber.

<sup>1</sup> Die 2,3-Oxynaphthoesäure färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure auch gelb.



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3Ag$
Ag .....	27.79	28.05

1-Benzyl-2-Acetoxynaphthoesäure-3. Die blaue Ferrireaktion zeigt, daß diese Säure auch in der tautomeren Enolform zu reagieren imstande ist; es wurde daher eine Acetylierung vorgenommen. 1.5 g Säure wurden in 20 g Essigsäureanhydrid gelöst, mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine braune harzige Masse abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol konnte ein in glänzend weißen Nadeln krystallisierendes Acetylprodukt vom Schmelzpunkt  $166^\circ$  erhalten werden, das glatt in Natriumcarbonat löslich ist und keine Ferrireaktion mehr gibt. Ebenso wie die nicht acetylierte Säure liefert dieser Körper nur amorphe schwer lösliche Metallsalze.

0.1989 g Substanz ergaben 0.5454 g  $CO_2$  und 0.0930 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$
C .....	74.76	75.00
H .....	5.22	5.00

1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. 1 g Säure wurde mit der äquivalenten Menge Ammoniak in Lösung gebracht und durch Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz ausgefällt. Dieses wurde gut getrocknet, in Benzol aufgeschlämmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach 24 Stunden wurde vom gebildeten AgJ abfiltriert und durch Eindunsten der Lösung der Ester gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, konnte er in mikroskopischen gelben Krystallnadeln erhalten werden. Schmelzpunkt  $107^\circ$ . Ausbeute 0.8 g. Auf Zusatz von Ferrichlorid färbt sich die alkoholische Lösung blau.

0·1325 g Substanz lieferten 0·1043 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$
$OCH_3$ .....	10·47	10·62

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei meinen Arbeiten durch Rat und Tat unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

# Zur Kenntnis der aromatischen Fluorverbindungen und über die Bestimmung des Fluors in denselben

von

**Hans Meyer und Alfred Hub.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Bei Versuchen, den eventuellen Einfluß von Orthosubstituenten auf den Verlauf des Hofmann'schen Abbaues halogenierter Benzamide festzustellen, machten wir die überraschende Beobachtung, daß sich aus Orthofluorbenzamid nach dem üblichen Verfahren überhaupt kein Fluoranilin erhalten läßt, daß vielmehr das Ausgangsmaterial, soweit es nicht verharzt, unverändert, beziehungsweise in Form von Fluorbenzoesäure zurückerhalten wird.

Näheres über die angedeuteten und andere zu ähnlichen Zwecken ausgeführte Versuchsreihen soll später mitgeteilt werden. Im folgenden wird über Darstellung der zu unseren Versuchen benötigten, noch nicht beschriebenen Fluorverbindungen und über die bemerkenswerten physikalischen Konstanten derselben sowie über eine bequeme und genaue Bestimmungsmethode für das Fluor in aromatischen Verbindungen berichtet.

## Die Fluorbenzoesäuren.

Die drei möglichen Fluorbenzoesäuren sind schon seit längerer Zeit bekannt.

Wir konnten sie ohne Schwierigkeiten und mit sehr guten Ausbeuten durch Permanganatoxydation der Fluortoluole erhalten. Sie gleichen einander und der Stammsubstanz außerordentlich, sind aber im Gegensatz zur Benzoesäure auch in der Wärme vollständig geruchlos. Die von uns gefundenen Schmelzpunkte stimmen für die *m*-Säure (124°) und für die *p*-Säure (182°) mit den Angaben von Holleman überein; für die *o*-Säure wurde bei einem besonders sorgfältig gereinigten Präparate ein etwas höherer Wert (122°) gefunden.

### *o*-, *m*- und *p*-Fluorbenzoylchlorid.

Bei einstündigem Kochen mit der etwa fünffachen Menge Thionylchlorid werden alle drei Fluorbenzoesäuren vollständig in die zugehörigen Säurechloride verwandelt, was in bezug auf die Parasäure bemerkenswert ist, da ja, den Beobachtungen des einen von uns entsprechend, hier wie bei anderen Parasubstitutionen eine Behinderung der Einwirkungsfähigkeit des Thionylchlorids zu erwarten war.

Es verdient auch hervorgehoben zu werden, daß, obwohl zu den Versuchen stets absolut reine Fluorbenzoesäuren benutzt wurden, sich in den Kochkölbchen immer deutliche Spuren von Anätzung und Ausscheidungen von Kieselfluoralkali zeigten. Die Fluorbenzoylchloride selbst sind aber wieder ganz ohne Einwirkung auf das Glas, wie ja überhaupt das Fluor in diesen Verbindungen überaus fest gebunden erscheint.

Die Fluorbenzoylchloride sind stark lichtbrechende, farblose, in ihrem Geruch dem Benzoylchlorid vollkommen gleichende Substanzen. Sie lassen sich unzersetzt destillieren und werden beim Eintauchen in das Kohlendioxyd-Acetongemisch in krystallinische Massen verwandelt, die einen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (korr.)
<i>o</i> -Fluorbenzoylchlorid ....	+ 4°	204°
<i>m</i> -Fluorbenzoylchlorid ....	−30°	189°
<i>p</i> -Fluorbenzoylchlorid ....	+ 9°	191 bis 192°



*o*-, *m*- und *p*-Fluorbenzoesäuremethylester.

Die Ester wurden in üblicher Weise aus den Chloriden gewonnen und gereinigt. Sie gleichen in allen Stücken der Stammsubstanz. Beim Abkühlen erstarren sie vollständig zu einer harten Krystallmasse.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (korr.)
<i>o</i> -Fluorbenzoesäuremethylester...	−20°	207°
<i>m</i> -Fluorbenzoesäuremethylester ..	−10°	194 bis 195°
<i>p</i> -Fluorbenzoesäuremethylester ..	+ 4·5°	197°

Auffallenderweise liegen die Siedepunkte mancher Fluorverbindungen niedriger als jene der Muttersubstanz; so siedet der Benzoesäuremethylester bei 199°, der *m*-Fluorbenzoesäureester bei 194 bis 195°, der *p*-Fluorbenzoesäureester bei 197°. Das Benzoylchlorid selbst siedet bei 197°, während das Fluorderivat der Metareihe bei 189°, jenes der Parareihe bei 191 bis 192° kocht. Die Verbindungen der Orthoreihe haben stets einen höheren Siedepunkt als die Stammsubstanzen, während der Siedepunkt der Metaderivate am tiefsten liegt.

Dieser Befund, der weniger bestimmten älteren Angaben<sup>1</sup> entspricht, findet sein Gegenstück anscheinend nur im Verhalten gewisser negativ substituierter Cyanide, deren Siedepunkt ebenfalls durch den Eintritt negativer Substituenten herabgedrückt wird, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

Chloracetonitril, Sp. 123 bis 124°,<sup>2</sup>  
 Dichloracetonitril, Sp. 112 bis 113°,<sup>2</sup>  
 Trichloracetonitril, Sp. 83 bis 84°,<sup>2</sup>

Cyanessigester, Schmelzpunkt 207°,<sup>3</sup>  
 Chlorcyanessigester, Schmelzpunkt 190°,<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Wallach und Heusler, *Annalen*, 243, 243 (1888); Beekman, *Rec.* 23, 245 (1904).

<sup>2</sup> Bisschopinck, *B.* 36, 732 (1873).

<sup>3</sup> Hoff, *J.* 1874, 561.

<sup>4</sup> Henry, *Soc.* 52, 797.

Cyanacetessigester, Sp. 15–20 119°,<sup>1</sup>

Dichlorcyanacetessigester, Sp. 20–25 90 bis 105°,<sup>2</sup>

Nitroacetonitril, Sp. 14 96°,<sup>3</sup>

Dibromnitroacetonitril, Sp. 12 57 bis 58°,<sup>3</sup>

Dichlornitroacetonitril, Sp. 21 39°. <sup>4</sup>

Für diese Erscheinung läßt sich vorläufig wohl noch keine sichere Erklärung geben; möglicherweise hängt sie mit Assoziationsvorgängen beim Übergange der einen in die andere Phase zusammen.<sup>5</sup>

### Die drei Fluorbenzamide

können sowohl durch Eintragen der Fluorbenzoylchloride in eiskaltes konzentriertes Ammoniak als auch durch andauerndes Schütteln der Ester mit Ammoniaklösung gewonnen werden.

Orthofluorbenzamid: Lange, weiße Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 114°.

0·0972 g wurden mit 2*n*-Kalilauge langsam destilliert und das übergegangene Ammoniak mit  $\frac{1}{5}$  normaler Salzsäure titriert. Verbraucht wurden 25·02 cm<sup>3</sup> Säure.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	10·14	10·50

Metafluorbenzamid: Weiße Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt 128 bis 129°.

0·2120 g gaben beim Verseifen eine 25·05 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normaler Salzsäure entsprechende Menge Ammoniak.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	10·14	10·07

<sup>1</sup> Haller und Held, A. ch. (6), 17, 222 (1).

<sup>2</sup> Held, A. ch. (6) 18, 473.

<sup>3</sup> Steinkopf, J. pr. (2), 81, 114 (1910).

<sup>4</sup> A. a. O., 115.

<sup>5</sup> Siehe auch v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung ätherischen Öle durch Destillation. Staackmann, Leipzig 1910, 529 ff.

Parafluorbenzamid: Weiße Nadeln (aus Wasser).  
Schmelzpunkt  $153^{\circ}$ .

0.1549 g neutralisierten nach der Verseifung  $24.0 \text{ cm}^3 \frac{1}{5}$  normale Salzsäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	10.14	10.13

### Fluorbestimmung in aromatischen Verbindungen.

Während die Bestimmung des Fluors in den rein aliphatischen Verbindungen sowie in den in der Seitenkette fluorierten aromatischen Substanzen keine Schwierigkeiten bietet, fehlt es bis jetzt an einer verlässlichen Methode zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes in aromatischer Bindung.

Die einschlägige Literatur findet sich in dem Lehrbuch des einen von uns zusammengestellt;<sup>1</sup> es geht daraus hervor, daß es nur Beekman<sup>2</sup> gelungen ist, in zwei Fällen halbwegs genügende Bestimmungen in einem kostspieligen und komplizierten Platinapparate nach der Kalkmethode auszuführen.

Der Grund, weshalb die Fluorbestimmungen solche Schwierigkeiten bereiten, liegt in der außerordentlich festen Bindung zwischen dem Halogen und dem Kohlenstoff. Will man also diese Bindung zerstören, so muß man die Substanz einer hohen, über  $1000^{\circ}$  liegenden Temperatur aussetzen und dafür sorgen, daß diese hohe Temperatur in allen Teilen des Apparates herrscht, damit sich keine Anteile der Fluorverbindung unzersetzt verflüchtigen können.

Diese Bedingungen erfüllt in vorzüglicher Weise ein nach dem Mannesmannverfahren gezogenes, nahtloses Nickelrohr von 40 cm Länge und 4 bis 5 mm lichter Weite, dessen eines Ende mittels Silberlotes verschlossen wird.

Das Rohr wird wie auch sonst zur Halogenbestimmung nach der Kalkmethode beschickt. Man muß sich nur vorher davon überzeugen, daß der verwendete Kalk vollkommen in verdünnter Essigsäure löslich ist.

<sup>1</sup> Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., 270 ff. (1909).

<sup>2</sup> Rec., 23, 239 (1905).

Das Rohr wird mit schwach nach aufwärts gerichtetem Ende auf zwei Träger gelegt und mittels starker Spaltbrenner, langsam vom offenen Ende vorwärtsschreitend, im ganzen 2 Stunden lang auf Gelbglut erhitzt.

Nach dem Erkalten wird in bekannter Weise das entstandene Fluorkalium bestimmt.

Ein Rohr hält mindestens ein Dutzend Bestimmungen aus. Beleganalysen:

- I. 0.0773 g *o*-Fluorbenzoesäure lieferten 0.0214 g  $\text{CaFl}_2$ .  
 II. 0.1167 g *m*-Fluorbenzoesäure lieferten 0.0322 g  $\text{CaFl}_2$ .  
 III. 0.2432 g *p*-Fluorbenzoesäure lieferten 0.0672 g  $\text{CaFl}_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
Fl .....	13.6	13.4	12.8	13.6

- IV. 0.0490 g *o*-Fluorbenzamid lieferten 0.0131 g  $\text{CaFl}_2$ .  
 V. 0.0926 g *m*-Fluorbenzamid lieferten 0.0248 g  $\text{CaFl}_2$ .  
 VI. 0.1979 g *p*-Fluorbenzamid lieferten 0.0523 g  $\text{CaFl}_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	IV	V	VI	
Fl .....	13.0	13.1	12.9	13.7



# Weitere Versuche über das Reten<sup>1</sup>

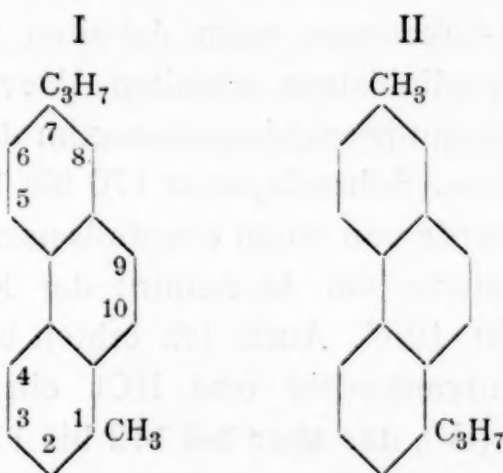
von

Paul Lux.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Bamberger und Hooker<sup>2</sup> haben festgestellt, daß das Reten ein Methylisopropylphenanthren ist, und sie sprechen sich für die Stellung der Seitenketten in 1, 4 oder 4, 1 aus. Fortner<sup>3</sup> konnte dann beweisen, daß die Seitenketten in 1, 7 oder 7, 1 stehen und dem Reten daher eine der beiden Formeln



zukommt.

Meine vor 2 Jahren mitgeteilten Versuche<sup>4</sup> konnten noch nicht entscheiden, welche von diesen Formeln die richtige ist;

<sup>1</sup> Zum Teile kurz mitgeteilt in den Berichten der Deutschen chem. Ges., 43, 688 (1910).

<sup>2</sup> Annalen, 229, 102 (1885).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 451 (1904).

<sup>4</sup> Ebenda, 29, 763 (1908).

auch die Fortsetzung meiner Untersuchungen haben noch nicht den gewünschten Abschluß der Arbeit gebracht, ich sehe mich aber trotzdem veranlaßt, über dieselben zu berichten, da inzwischen von anderer Seite die Frage endgültig gelöst wurde und ein Weiterarbeiten meinerseits daher zwecklos erscheint. John E. Bucher<sup>1</sup> ist es nämlich durch glückliche Wahl der Arbeitsbedingungen gelungen, durch direkte Oxydation des Retenchinons mit  $\text{KMnO}_4$  in Pyridinlösung und andere Abbaureaktionen zu beweisen, daß die Isopropylgruppe des Retens die Stellung 7 hat und somit dem Reten die Formel I zukommt.

Meine letzten Versuche gingen vom Monoxim des Retenchinons (III) aus; dasselbe wollte ich nach Beckmann umlagern, um zum Retendiphenimid (X) zu gelangen, das ja bei normalem Verlauf der Reaktion zu erwarten war, zumal auch Wegerhoff<sup>2</sup> aus dem Phenanthrenchinonmonoxim durch Erhitzen desselben mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff das Diphenimid erhielt. Statt des Retendiphenimids entstand jedoch ein »Umlagerungsprodukt zweiter Art«, wie Werner und Piquet<sup>3</sup> die Mononitrile der Dicarbonsäuren nannten, welche sie unter anderem auch bei der Umlagerung von zyklischen *o*-Diketonen beim Arbeiten mit Benzolsulfosäurechlorid in Pyridinlösung erhielten. Werner und Piquet haben aus dem Phenanthrenchinonmonoxim das Mononitril der Diphensäure erhalten. Schmelzpunkt 170 bis 172°. Das Retenchinonmonoxim wurde von ihnen ebenfalls nach dieser Richtung untersucht und lieferte ein Mononitril der Retendiphensäure vom Schmelzpunkt 195°. Auch ich erhielt beim Arbeiten mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und  $\text{HCl}$  ein Mononitril der Retendiphensäure (IV), das aber bei 112 bis 114° schmilzt.

Die so erhaltene Nitrilsäure führte ich durch Kochen mit Kalilauge in die entsprechende Retendiphenamidsäure (XI) über; diese Säure sowie die Nitrilsäure waren durch Kochen mit Alkohol und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht esterifizierbar; es ist demnach die freie Carboxylgruppe der einen Seitenkette

<sup>1</sup> Journ. Americ. Chem. Soc., 32, 374 (1910); Zentralblatt 1910 (I), 1530.

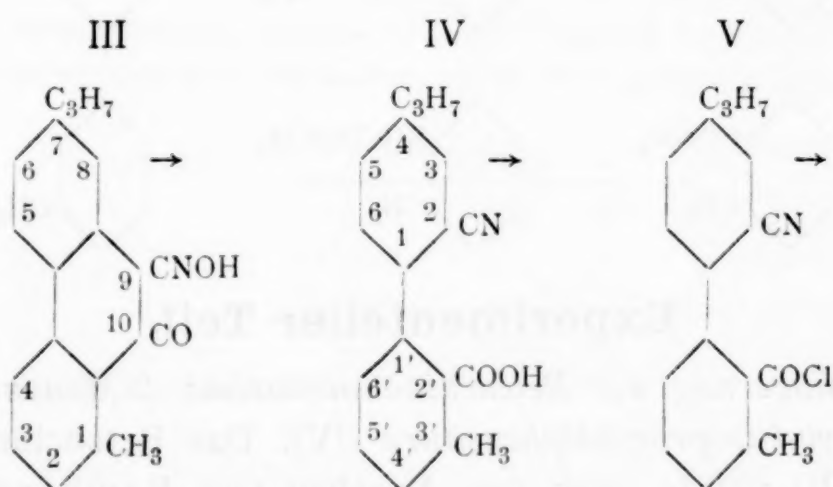
<sup>2</sup> Annalen, 252, 15 (1889).

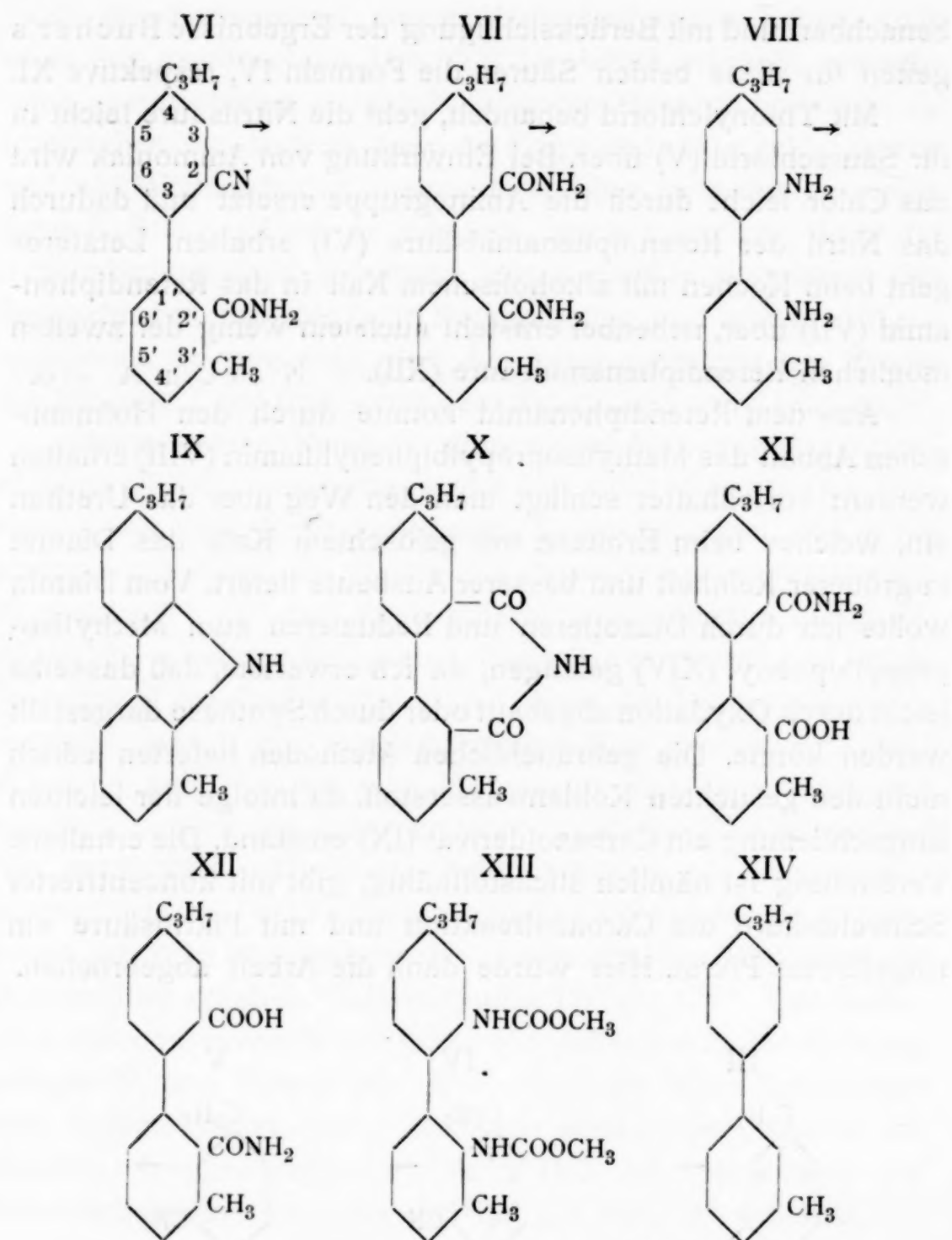
<sup>3</sup> Berl. Ber., 37, 4314 (1904).

benachbart und mit Berücksichtigung der Ergebnisse Bucher's gelten für diese beiden Säuren die Formeln IV, respektive XI.

Mit Thionylchlorid behandelt, geht die Nitrilsäure leicht in ihr Säurechlorid (V) über. Bei Einwirkung von Ammoniak wird das Chlor leicht durch die Aminogruppe ersetzt und dadurch das Nitril der Retendiphenamidsäure (VI) erhalten. Letzteres geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in das Retendiphenamid (VII) über, nebenbei entsteht auch ein wenig der zweiten möglichen Retendiphenamidsäure (XII).

Aus dem Retendiphenamid konnte durch den Hofmannschen Abbau das Methylisopropylbiphenyldiamin (VIII) erhalten werden; vorteilhafter schlägt man den Weg über das Urethan ein, welches beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk das Diamin in größerer Reinheit und besserer Ausbeute liefert. Vom Diamin wollte ich durch Diazotieren und Reduzieren zum Methylisopropylbiphenyl (XIV) gelangen, da ich erwartete, daß dasselbe leicht durch Oxydation abgebaut oder durch Synthese dargestellt werden könne. Die gebräuchlichen Methoden lieferten jedoch nicht den gesuchten Kohlenwasserstoff, da infolge der leichten Ringschließung ein Carbazolderivat (IX) entstand. Die erhaltene Verbindung ist nämlich stickstoffhaltig, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Carbazolreaktion und mit Pikrinsäure ein rotgefärbtes Pikrat. Hier wurde dann die Arbeit abgebrochen.





### Experimenteller Teil.

*Umlagerung des Retenchinonmonoxims. 2-Mononitril der 3'-Methyl-4-isopropyldiphenensäure (IV).* Das Retenchinonmonoxim (III) wurde nach den Angaben von Bamberger und Hooker<sup>1</sup> dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Für das reine Präparat fand ich den Schmelzpunkt 130 bis 131° (korr.).

<sup>1</sup> Annalen, 229, 122 (1885).



Zur Umlagerung des Monoxims wurde das Verfahren benützt, welches Graebe und Gnehm jr.<sup>1</sup> beim Chrysochinonmonoxim anwandten. 1 Teil Oxim wurde in 6 bis 8 Teilen Eisessig und  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Teilen Essigsäureanhydrid gelöst und in einem Kolben, der in siedendes Wasser tauchte, unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas durch 8 Stunden erwärmt; nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen, wobei eine gelbbraune, schmierige Masse ausgeschieden wurde. Nach dem Absetzenlassen wurde die wässrige Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand in Äther aufgenommen, wobei ein Teil, der aus Retenchinon und aus Schmieren bestand, ungelöst blieb; die filtrierte ätherische Lösung wurde mit Barytwasser erschöpfend ausgeschüttelt, in der alkalischen Flüssigkeit der Überschuß an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durch  $\text{CO}_2$  entfernt, wobei das ausfallende Bariumcarbonat einen Teil der Schmieren mitriß. Das neutrale Filtrat wurde mit Tierkohle gekocht, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Der Rückstand, der nach dem Verdunsten des Äthers blieb, wurde aus Benzol mehrmals umkrystallisiert. Die Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther und Benzol und schmilzt bei 112 bis 114° (korr.).

I. 0·1975 g Substanz lieferten 0·5614 g Kohlendioxyd und 0·1003 g Wasser.

II. 0·3676 g Substanz lieferten 17·0 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° und 739·5 mm.

III. 0·4400 g Substanz verbrauchten 15·85 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normaler Lauge.

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$
	I	II	III	
C .....	77·52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	77·37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H .....	5·68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	6·13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
N .....	—	5·14 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	5·02 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Molekulargewicht	—	—	278	279

In dieser Verbindung vermutete ich zuerst das Retendiphenimid (X), allein aus der Löslichkeit in Ammoniak und in Natriumbicarbonatlösung geht hervor, daß eine freie Carboxyl-

<sup>1</sup> Annalen, 335, 114 (1904).

gruppe vorhanden sein muß; da ferner beim Kochen mit Lauge eine Amidsäure (XI) entsteht, liegt hier ein dem Retendiphenimid isomeres Mononitril der Retendiphensäure vor. Auffallend ist nur der niedrige Schmelzpunkt im Vergleiche zu den Angaben von Werner und Piquet.<sup>1</sup> Die Säure ist beim mehrstündigen Kochen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure nicht esterifizierbar, jedenfalls infolge sterischer Behinderung; es kommt ihr demnach die Formel (IV) zu und sie ist daher als 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäuremononitril-2 anzusprechen.

*2'-Chlorid des 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäuremononitrils-2* (V). Das Mononitril löst sich in der Kälte leicht in Thionylchlorid auf; beim freiwilligen Verdunsten des Thionylchlorids bleibt das Säurechlorid krystallisiert zurück; es ist in Benzol und Äther leicht löslich und wurde aus letzterem umkrystallisiert. Es schmilzt bei 96 bis 97° (korr.) und zersetzt sich bei 150°, wobei wahrscheinlich Chlorwasserstoff abgespalten und unter Ringschließung, die bei Ortho- und Diorthoderivaten des Biphenyls so leicht stattfindet, das entsprechende Fluorenonderivat gebildet werden dürfte, wie aus der Gelbfärbung der zersetzten Substanz zu schließen ist; beim Kochen des Chlorids mit Wasser oder Alkalien bildet sich das Mononitril (IV) zurück.

0.3021 g Substanz lieferten 0.1445 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ONCl
Cl.....	11.83	11.92

*3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäurenitril-2* (VI). Das Säurechlorid wurde in der zehnfachen Menge Benzol gelöst und Ammoniak eingeleitet. Es schied sich bald Chlorammonium ab, dasselbe wurde abgesaugt, das Filtrat stark eingeeengt und durch Abkühlen das Amidnitril ausgeschieden. Dasselbe ist in Wasser und Alkalien unlöslich, in Benzol und Äther nicht

<sup>1</sup> L. c.

schwer löslich und daraus gut umzukrystallisieren. Es schmilzt bei 141 bis 142·5° (korr.).

- I. 0·2106 g Substanz lieferten 0·5915 g Kohlendioxyd und 0·1115 g Wasser.  
 II. 0·2232 g Substanz lieferten 19·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18·5° und 745 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{18}ON_2$
	I	II	
C .....	77·60	—	77·66
H .....	5·92	—	6·52
N .....	—	9·81	10·10

*3'-Methyl-4-isopropylphenamid* (VII). Das Amidsäurenitril wurde mit der 15fachen Menge ungefähr 1½prozentigem alkoholischem Kali 3 Stunden gekocht, die Lösung hierauf in Wasser gegossen und dadurch das gebildete Diamid ausgefällt, während die in geringer Menge entstandene Amidsäure (XII) in Lösung blieb; das Diamid ist in Wasser und Alkalien unlöslich, wenig in kaltem Benzol und Äther, leichter in heißem Benzol und Äther löslich und kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Es schmilzt bei 204 bis 206° (korr.).

- I. 0·1873 g Substanz lieferten 0·5004 g Kohlendioxyd und 0·1140 g Wasser.  
 II. 0·1818 g Substanz lieferten 14·8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 748·5 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$
	I	II	
C .....	72·86	—	72·92
H .....	6·81	—	6·80
N .....	—	9·12	9·50

*3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2, 2'-diamin* (VIII). Das Diamid wurde nach Hofmann abgebaut. 5 g Diamid wurden mit 500 cm<sup>3</sup> einer Bromlauge, welche aus 11 g Brom und 40 g Kaliumhydroxyd pro Liter bereitet war, am Wasserbad eine Stunde erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich rotbraun und schied eine in der Hitze ölige Masse ab, welche an der Oberfläche schwamm und beim Erkalten erstarrte. Dieselbe wurde abgehoben, in Äther aufgenommen und der Lösung durch Ausschütteln mit Salzsäure das Diamin entzogen. Die salzsaure



Lösung wurde zur Trockene verdampft, das stark gefärbte Chlorhydrat mit Wasser und Tierkohle gekocht, filtriert, mit Ammoniak die freie Base gefällt und dieselbe aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert; das fast reinweiße Diamin schmolz bei 89 bis 90° (korr.). Ein großer Teil des Diamids wird dabei nicht angegriffen und kann zurückgewonnen werden. Ausbeute an ungereinigtem Diamin zirka 1 g. Das Arbeiten mit unterchlorigsaurem Natron bot keinen Vorteil.

0·2141 g Diamin lieferten 22·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18° und 746 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
N .....	11·75	11·69

Das *Chlorhydrat des Diamins*, das mehrmals aus Wasser und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, schmilzt unscharf unter vorangehender Schwarzfärbung oberhalb 240°.

0·2156 g Diaminchlorhydrat lieferten 0·1972 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Cl .....	22·62	22·64

Bessere Ausbeute und ein reineres Diamin erhält man, wenn man nach dem von E. Jeffreys<sup>1</sup> ausgearbeiteten Verfahren zuerst das Urethan darstellt und dasselbe über gelöschtem Kalk destilliert. 5 g Diamid wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1·5 g Natrium in 50 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und hierauf tropfenweise mit 5·5 g Brom versetzt, am Wasserbad 10 Minuten erwärmt, filtriert und mit Essigsäure neutralisiert; beim Erkalten krystallisiert eine weiße, in Wasser unlösliche Verbindung aus, welche bei 230°

<sup>1</sup> Ber. Ber., 30, 898 (1897).



unter Zersetzung schmilzt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 239 bis 241°.

Eine Methoxylbestimmung ergab für das Diurethan (XIII) ein zu niedriges Resultat, vielleicht eine Folge der äußerst schweren Zersetzbarkeit solcher Urethane. Daß aber diese Verbindung doch vorgelegen hat, ergibt der Verlauf des folgenden Versuches:

Das Urethan wurde mit der fünffachen Menge gelöschten Kalkes gemengt und in einer Retorte erhitzt; das Diamin destilliert fast farblos über, außerdem eine ganz kleine Menge einer zweiten weißen Verbindung, die jedoch in Salzsäure unlöslich ist und dadurch entfernt werden kann. Dieselbe ist in Äther löslich und schmilzt bei 231 bis 232°; sie könnte daher der Zersetzung entgangenes Urethan sein.

Es wurde nun versucht, das Diamin zu diazotieren und zum Methylisopropylbiphenyl abzubauen. Das Diamin wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Kaliumnitrit in berechneter Menge zugefügt und die Lösung langsam in gekühlte alkalische Zinnchlorürlösung eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich eine dunkel gefärbte harzige Masse ab, welche in Benzol aufgenommen und mit Kohle gekocht wurde. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten eine dunkelbraune Masse; dieselbe wurde in Methylalkohol gelöst und mit einer gesättigten methylalkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Es fiel ein stark rot gefärbtes Pikrat aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Benzol bei 166 bis 167° (korr.) schmolz. Das Pikrat wurde durch Versetzen mit konzentriertem Ammoniak zersetzt. Die zurückgewonnene Verbindung wurde mehrmals aus Petroläther unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in kleinen, fettig glänzenden Schüppchen und schmilzt bei 124° (korr.).

Ich erwartete, daß bei diesem Abbau der Kohlenwasserstoff, das 3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl (XIV) entstehen werde. Eine solche Verbindung dürfte jedoch kein Pikrat geben, da solche beim Biphenyl und seinen Homologen nicht bekannt sind. Nun könnte statt des Biphenylderivates durch Ring-

schließung auch das entsprechende Biphenylenoxyd<sup>1</sup> oder das Carbazol<sup>2</sup> entstanden sein. Da nun die Verbindung beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure so wie das Carbazol eine Blau- bis Grünfärbung gibt und die methylalkoholische Lösung der Verbindung beim Zugießen einer Pikrinsäurelösung sofort ein lebhaft rot gefärbtes Pikrat<sup>3</sup> ausscheidet, so ist diese Substanz als Methylisopropylcarbazol (IX) anzusprechen, wofür auch die Stickstoffbestimmung spricht. Auffallend ist nur der niedrige Schmelzpunkt.

0.1705 g Substanz lieferten 9.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 19.5° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N
N .....	6.44	6.29

Es wurde auch versucht, das entsprechende Biphenol durch Verkochen der Diazolösung mit Wasser darzustellen. Das Resultat war negativ.

*3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure-2* (XI). Das Mononitril wurde mehrere Stunden mit wässriger Kalilauge (10%) gekocht; beim Ansäuern fiel eine weiß gefärbte Säure aus, welche mit Äther aufgenommen wurde. Nach einiger Zeit krystallisierte sie aus der ätherischen Lösung zum größten Teil wieder aus, wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. In kaltem Benzol und Äther ist sie schwer, in siedendem Benzol und Äther leichter löslich, in Wasser ist sie unlöslich. Schmelzpunkt 202 bis 204° (korr.).

I. 0.2164 g Substanz lieferten 0.5800 g Kohlendioxyd und 0.1182 g Wasser.

II. 0.4283 g Substanz lieferten 18.7 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18° und 741.5 mm.

III. 0.5146 g Substanz verbrauchten 17.6 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler Lauge.

<sup>1</sup> Täuber und Halberstadt (Berl. Ber., 25, 2746 [1892]) erhalten beim Diazotieren und Verkochen von *o,o'*-Diaminobiphenyl das Biphenylenoxyd.

<sup>2</sup> Täuber (Berl. Ber., 24, 200 [1891]) stellt Carbazol durch Diazotieren und Reduzieren mit Kaliumsulfid aus dem *o,o'*-Diaminobiphenyl dar.

<sup>3</sup> Das Pikrat des Carbazols (Schmelzpunkt 182°) ist gleichfalls rot gefärbt. Biphenylenoxyd liefert nur schwierig ein Pikrat, welches aber gelb gefärbt ist. Goldschmiedt und Schmidt, Monatshefte für Chemie, 2, 14 (1881).

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{19}O_3N$
	I	II	III	
C .....	73·10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	72·68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H .....	6·11 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	6·44 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
N .....	—	4·89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	4·73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Molekulargewicht	—	—	294	297

Diese Säure ist ebenso wie das Mononitril, aus dem sie entstanden ist, nicht mit Alkohol und Schwefelsäure esterifizierbar; sie ist demnach eine 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure-2 (XI).

Als ich zum erstenmal das Reaktionsprodukt aufarbeitete, das die Beckmann'sche Umlagerung des Retenchinonmonoxims lieferte, fand ich auch diese Säure neben dem Mononitril vor; sie dürfte aber damals beim Kochen der in Bariumhydroxydlösung aufgenommenen Säuren mit Tierkohle entstanden sein, da ich das Entfernen des Hydroxydüberschusses mit Kohlendioxyd erst bei späteren Aufarbeitungen anwendete; die Amidsäure wurde daher wahrscheinlich durch Verseifung des Mononitrils gebildet (siehe p. 943).

3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure-2' (XII). Bei der Verseifung des Amidnitrils wurde in geringer Menge auch eine Säure gewonnen. Dieselbe kann nur die zweite mögliche Amidsäure sein, indem durch weitergehende Einwirkung der Kalilauge die Nitrilgruppe bis zur Carboxylgruppe verseift wurde. Auf die andere Amidogruppe konnte die Kalilauge nicht einwirken, da sterische Behinderung vorliegt. Diese Amidsäure gleicht in ihrer Löslichkeit der ersten, wurde ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 198 bis 199° (korr.).

I. 0·2842 g Substanz lieferten 12·0 cm<sup>3</sup> Stickstoff, gemessen bei 20° und 740·5 mm.

II. 0·3172 g Substanz verbrauchten 10·85 cm<sup>3</sup> 1/10 normaler Lauge.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$
	I	II	
N .....	4·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	4·73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Molekulargewicht .	—	292	297





# Über die Bildung von Acylderivaten des Phenylhydrazins in wässriger Lösung

von

stud. chem. **Stephan Jaroschy.**

(Mit 14 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1910.)

Vor etwa zwei Jahren machte Milrath<sup>1</sup> im hiesigen Laboratorium die Wahrnehmung, daß nach dreistündigem Erwärmen von 5 g Harnstoff, 5 g Phenylhydrazin, 50 g Wasser und 12 g 50prozentiger Essigsäure im Wasserbad nicht wie zu erwarten Phenylsemicarbazid, sondern Acetylphenylhydrazin entsteht.

Er ging dieser Wahrnehmung nach und fand bei Wiederholung der Versuche ohne Harnstoff, daß partielle Acylierung noch erreicht wird, wenn 7prozentige Essigsäure mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin 3 Stunden im Wasserbad erhitzt wird.

Es interessierte nun, auch die Bildungsbedingungen für die Acylderivate der Homologen der Essigsäure mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung zu untersuchen. Ich unternahm dies auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt und es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem Lehrer den Dank für Anregung und Unterstützung dieser Arbeit auszusprechen.

In die vorliegende Untersuchung wurden einbezogen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, *n*-Butter- und Isobuttersäure, deren Acylderivate<sup>2</sup> mit Phenylhydrazin bereits

<sup>1</sup> Ztsch. physiol. Ch., 56 (1908), 126; Monatsh. für Chemie, 29, 1908, 337.

<sup>2</sup> Ameisensäure: Monatsh. 18 (1897), 528; Berl. Ber., 27 (1894), 1553. Essigsäure: Annalen, 119 (1861), 123. Propionsäure: Am., 20 (1900), 677. Buttersäure: Am., 20 (1900), 677. Isobuttersäure: Monatsh. für Chemie, 18, 528.

beschrieben sind und welche die für den Versuch nötige Wasserlöslichkeit besitzen.

Untersuchungen ähnlicher Art sind von Menschutkin<sup>1</sup> und Tobias<sup>2</sup> veröffentlicht worden, welche beim Acet- respektive Formanilid den Einfluß der Temperatur und der Reaktionsdauer, Tobias auch den der Säurekonzentration, auf die Bildung des Anilids studierten. Die meisten Versuchsreihen der ersten Arbeit sind bei 155°, und zwar mit äquivalenten Mengen Säure und Base bei Ausschluß von Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß bei einer Versuchsdauer von 120 Stunden eine Ausbeute von 76·9%<sub>0</sub> erzielbar ist. Die ungleich größere Geschwindigkeit in der ersten Stunde wurde detailliert untersucht. Für die Ameisensäure zeigte Tobias, daß die prozentischen Mengen des gebildeten Anilids in gleicher Zeit bedeutend höher liegen als bei der Essigsäure, was aus theoretischen Gründen auch zu erwarten war. Die jeweilig umgesetzten Mengen wurden von Menschutkin durch Titration der verbliebenen Säure mit Baryt, von Tobias durch Wägung des entstandenen Rohproduktes bestimmt.

Die Versuche, die von mir vorgenommen wurden, waren darauf angelegt, zu bestimmten Zeitpunkten die Menge des jeweilig gebildeten Acylderivates auf titrimetrischem Wege festzustellen.

Es war zu erwarten, daß die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen mit den Dissoziationskonstanten der verwendeten Säuren parallel gehen würden. Demgemäß war für die Ameisensäure eine ganz exzeptionelle Stellung vorauszusehen, während die Unterschiede zwischen den anderen Säuren dieser Gruppe keine großen sein durften. Denn während der Wert der Konstanten von Ameisensäure auf Essigsäure auf rund  $\frac{1}{12}$  herabgeht, beträgt der Unterschied von dieser zur Buttersäure nur  $\frac{1}{6}$ . Immerhin müßten die Reihen der Werte für die umgesetzten Mengen von Ameisensäure, Essigsäure über Butter- und Isobuttersäure zur Propionsäure abfallen.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 15 (1882), 1615.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 15 (1882) 2443 und 2866.

Die Werte für die Konstanten <sup>1</sup> sind:

Ameisensäure . . . .	0·02140,
Essigsäure . . . . .	0·00180,
Buttersäure . . . . .	0·00152,
Isobuttersäure . . . .	0·00143,
Propionsäure . . . . .	0·00134.

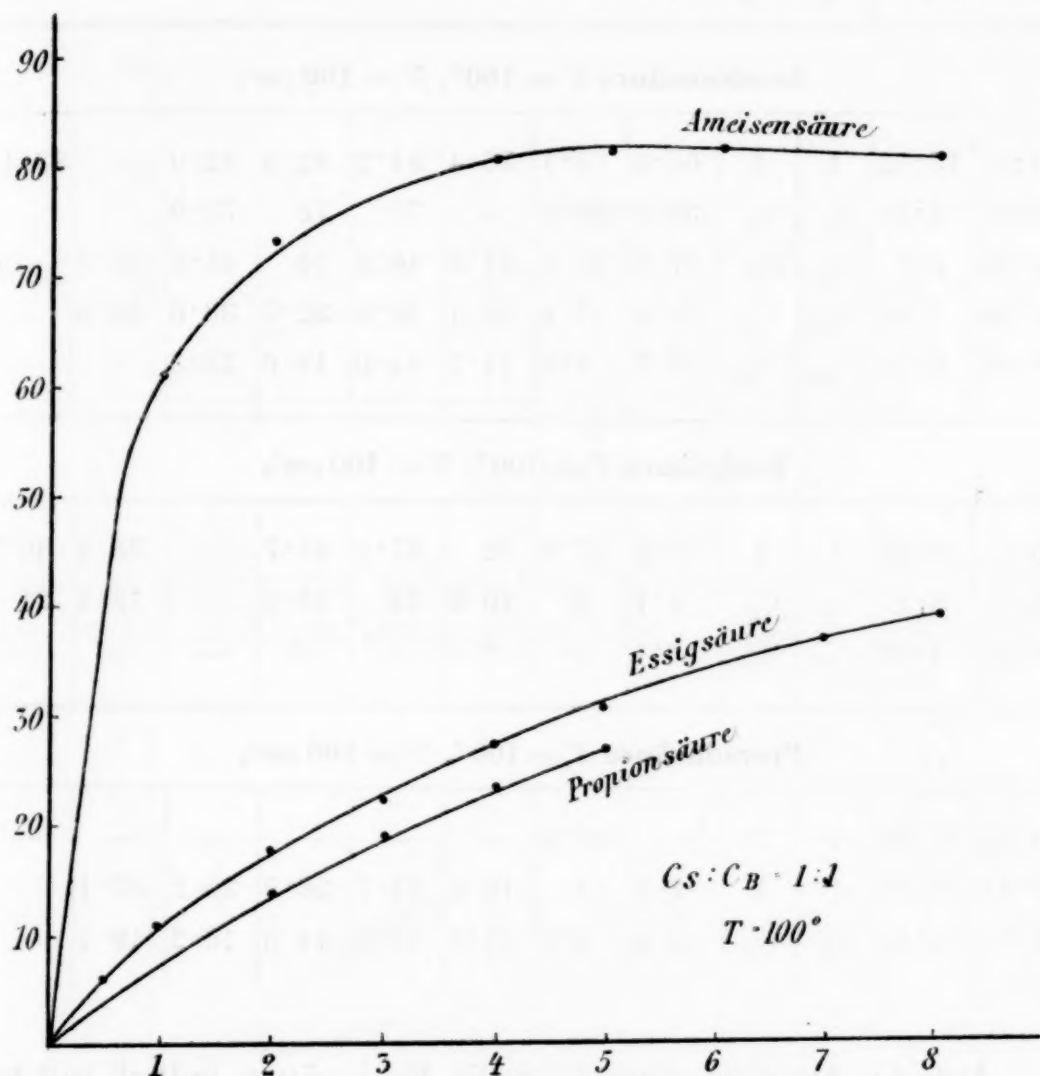


Fig. 1.

Nun zeigen die Versuche, daß tatsächlich die Ameisensäure in den entsprechenden Zeiten ungleich größere Mengen umsetzt als die übrigen Säuren (Fig. 1). In den folgenden Tabellen bedeutet  $V$  das angewandte Volum,  $T$  die Temperatur,  $S$  und  $B$  die absoluten Mengen Säure und Base in Gramm,  $C_S$  und  $C_B$  die entsprechenden Konzentrationen (Normalität).

<sup>1</sup> E. Franke, Phys. Ch., XVI (1895), 482.



Die fortlaufenden Zahlenreihen stellen die Prozente gebildeten Acylproduktes dar zu den in der obersten Horizontalrubrik in Stunden angeführten Zeiten. In den entsprechenden Kurven-  
tafeln sind dann die Zeiten auf der Abszisse, die Prozente des gebildeten Acylderivates auf der Ordinate aufgetragen.

S	B	C <sub>S</sub>	C <sub>B</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Ameisensäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
4·6	10·82	1	1	60·8	73·1	76·4	81·2	82·4	82·9	—	83·4
2·3	5·41	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	32·5	52·5	—	70	73	73·9	—	—
1·15	2·7	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	27·8	31·8	41·3	48·4	54	58·8	62·7	—
0·46	1·08	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	13·5	17·4	23·1	28·9	32·7	36·6	38·5	—
0·23	0·54	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	3·7	7·5	11·2	14·9	18·6	22·3	—	—
<b>Essigsäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
6	10·82	1	1	10·5	17·5	22	27·5	31·7	—	38·3	40·7
3	5·41	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	5·1	8	10·9	13	15·8	—	18·4	21
0·6	1·08	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	2·1	—	2·1	—	—	—	—	—
<b>Propionsäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
14·82	21·64	2	2	—	35·9	—	—	—	—	—	—
7·41	10·82	1	1	6·3	14	19·5	23·7	26·9	30·2	33·1	—
3·7	5·41	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	5·4	8·3	12·4	13·3	14·5	16·2	19·1	—

Auf die Ameisensäure folgt die Essigsäure, jedoch mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit der Hydrazidbildung, welche bei den übrigen Säuren nur wenig verschieden ist. Die Stellung der Propionsäure läßt sich auf diese Weise nicht genau bestimmen, und zwar aus folgenden Gründen: Wie aus der später zu beschreibenden Versuchsanordnung hervorgeht, ist die Homogenität des Reaktionsgemisches während der Dauer des Versuches Bedingung. Diese Homogenität fehlt nun bei den Gemischen Phenylhydrazin einerseits, mit Butter- und Isobuttersäure andererseits, respektive sie tritt erst nach einiger



Zeit beim Erwärmen ein. Die gefundenen Werte der umgesetzten Mengen zu gleichen Zeiten lassen sich daher nicht direkt zum Vergleich mit denen der Propionsäure heranziehen, um so mehr als die Differenzen geringe sind. Feststellen läßt sich auf diese Weise nur, daß die Propionsäure schwächer reagiert

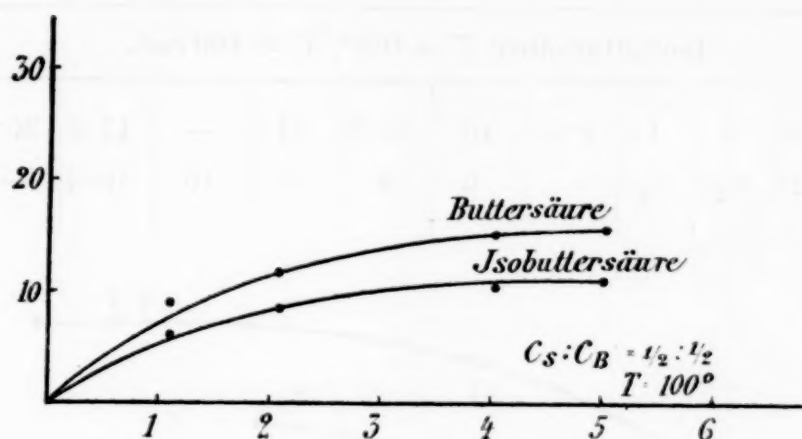


Fig. 2.

als die Essigsäure und daß die Buttersäure über der Isobuttersäure steht, ebenfalls entsprechend ihrer größeren Konstanten

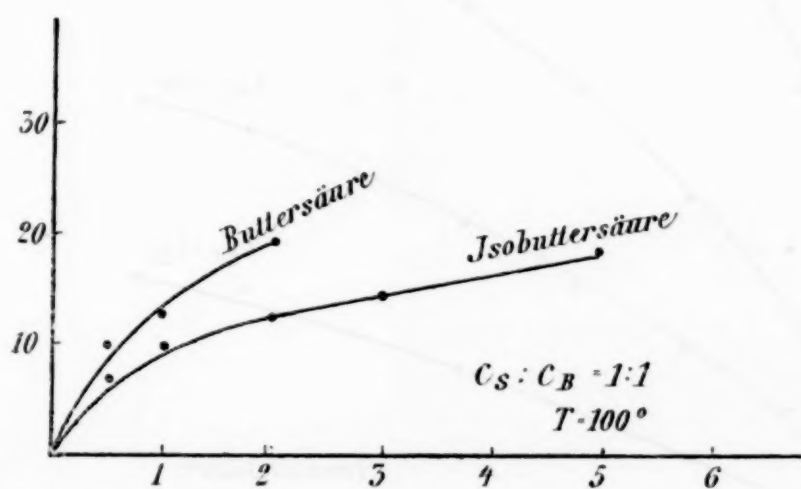


Fig. 3.

(Fig. 1, 2 und 3). Doch scheint es nach dieser Erwägung wahrscheinlich, daß auch die Propionsäure den dem Wert ihrer Konstanten entsprechenden Platz einnimmt, da die Werte der Buttersäuren in den Tabellen, obwohl sie infolge der anfänglichen Inhomogenität als zu niedrig angesehen werden müssen, nur wenig unter denen der Propionsäure liegen.

S	B	C <sub>S</sub>	C <sub>B</sub>	1/2	1	2	3	4	5	6	7
<b>Buttersäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
8.81	10.82	1	1	10.4	13.6	18.5	—	—	—	—	—
4.4	5.41	1/2	1/2	—	8.8	10.4	—	14	14.8	—	—
<b>Isobuttersäure <math>T = 100^\circ</math>, <math>V = 100 \text{ cm}^3</math>.</b>											
8.81	10.82	1	1	7.8	10	12.2	14	—	17.8	20.6	23.8
4.4	5.41	1/2	1/2	—	6	8	—	10	10.4	—	—

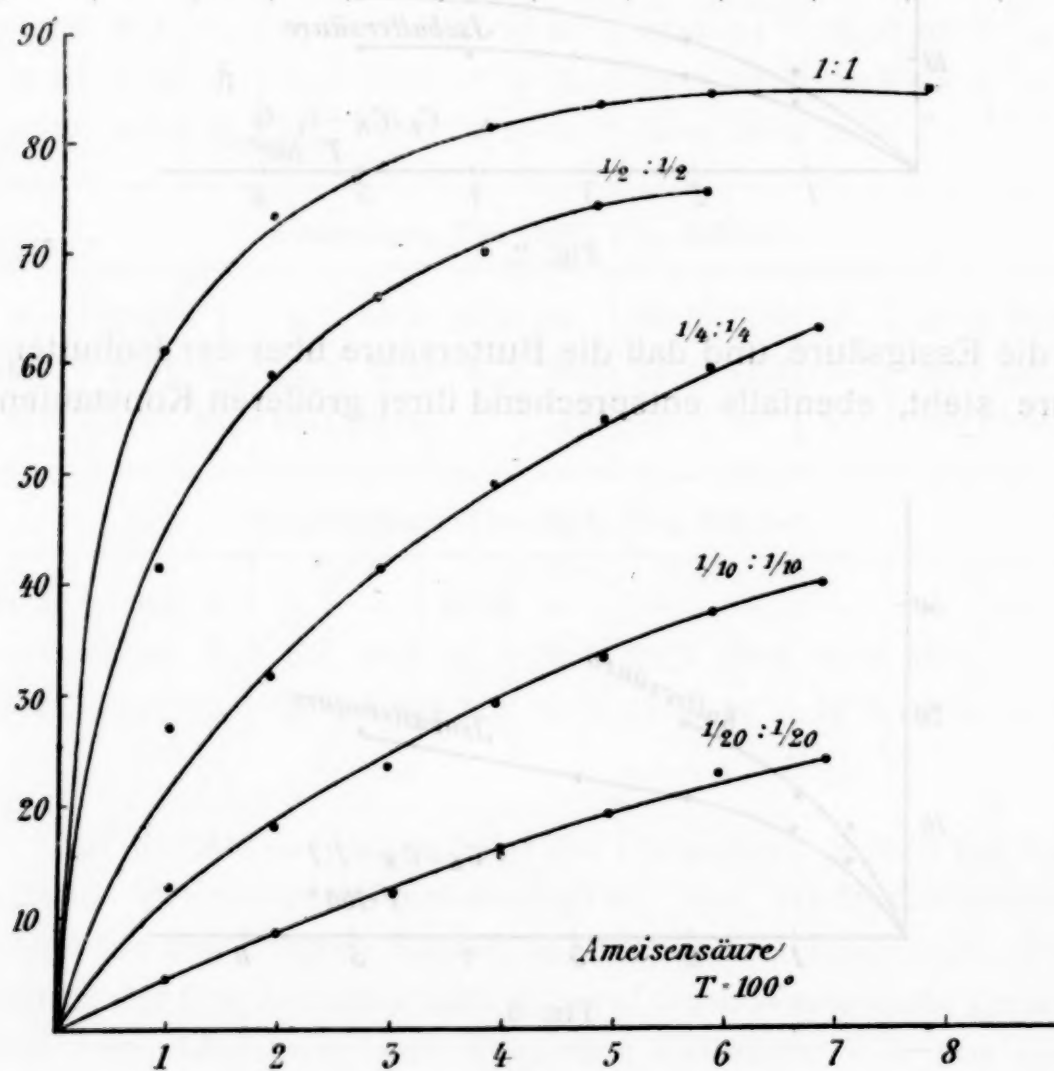


Fig. 4.

Das Reaktionsgemisch Buttersäure-Phenylhydrazin ist infolge öligen Abscheidens des Acylderivates bereits nach 3 Stunden zur weiteren Beobachtung ungeeignet.

Man bemerkt in den vorhergehenden Tabellen, welche Versuche mit äquivalenten Mengen enthalten, ein Ansteigen

der Werte für die umgesetzten Mengen mit der Konzentration, wie dies auch nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist (Fig. 4, 5, 6). Für die Ameisensäure ließ sich feststellen, daß sie noch in  $\frac{1}{20}$  normaler Lösung ( $\approx 0,23\%$ ) merklich

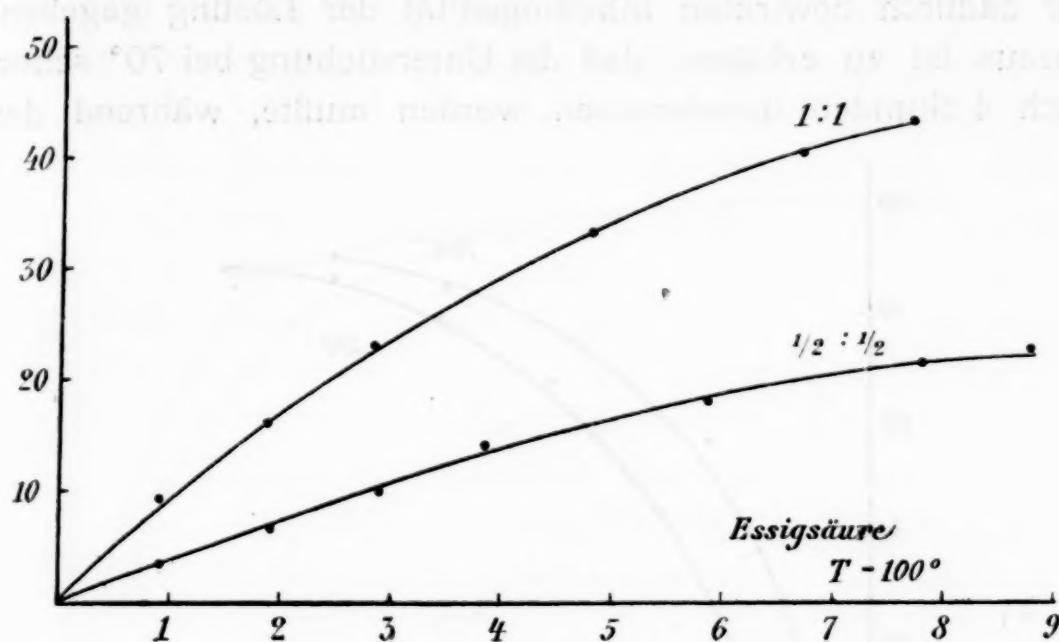


Fig. 5.

reagiert, während bei den übrigen Säuren in  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung nur einige Prozente verbraucht werden, was praktisch

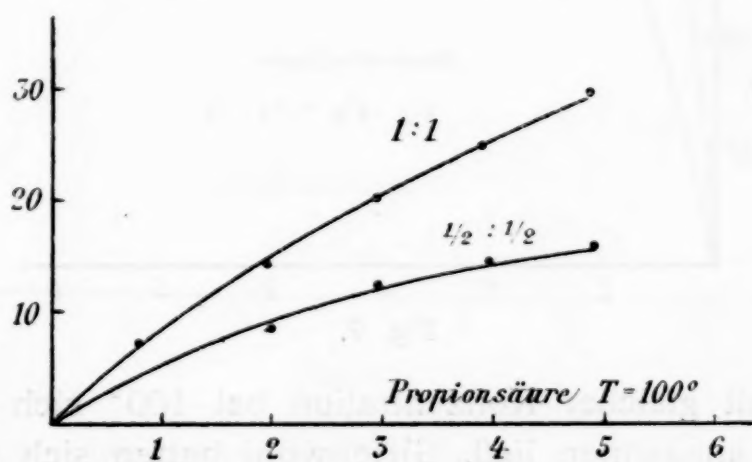


Fig. 6.

nicht in Betracht kommt, da man eine Abscheidung des Acylderivates nicht erhält.

Der Einfluß der Temperatur wurde bei der Ameisensäure studiert, und zwar in normaler und  $\frac{1}{2}$  normaler Lösung (Fig. 7 und 8). Die Versuche sind im Thermostaten bei 70°, im Wasserbad bei 100° und in gesättigter siedender Kochsalzlösung bei 107 bis 108° ausgeführt. Der Versuch bei 70° begegnet der

Schwierigkeit, daß die Löslichkeit des Formylphenylhydrazins ziemlich schnell mit fallender Temperatur abnimmt. Nun ist bei der angewandten Versuchsanordnung der Endpunkt der Untersuchung mit dem Ausscheiden des Acylderivates und mit der dadurch bewirkten Inhomogenität der Lösung gegeben. Daraus ist zu erklären, daß die Untersuchung bei 70° schon nach 4 Stunden unterbrochen werden mußte, während der

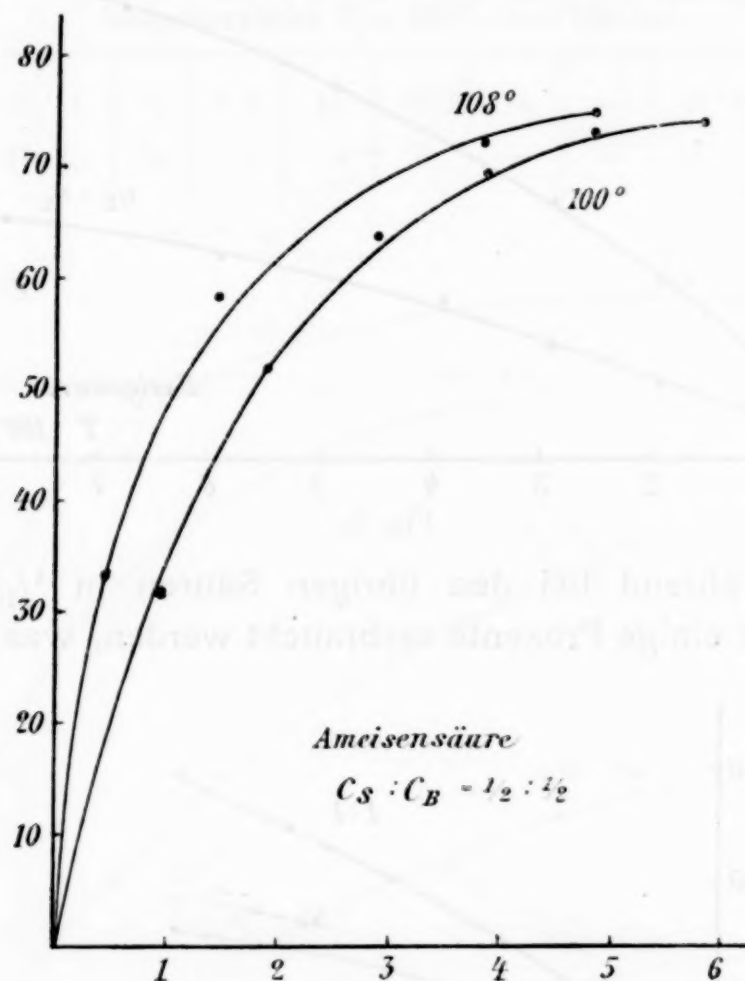


Fig. 7.

Versuch mit gleicher Konzentration bei 100° sich auf 6 bis 7 Stunden ausdehnen ließ. Gleichwohl hatten sich im ersten Falle nach 4 Stunden 50%, im zweiten nach derselben Zeit 81% Säure umgesetzt.

<i>T</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>C<sub>S</sub></i>	<i>C<sub>B</sub></i>	1	2	3	4	5	6
Ameisensäure <i>V</i> = 100 cm <sup>3</sup> .										
70°	4·6	10·82	1	1	14·7	29·9	—	50·2	—	—
100°	4·6	10·82	1	1	60·8	73·1	—	81·2	82·4	82·9



<i>T</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>C<sub>S</sub></i>	<i>C<sub>B</sub></i>	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	3	4	5	6
Ameisensäure <i>V</i> = 100 cm <sup>3</sup> .										
108°	4·6	10·82	1	1	52·2	73·8	76·8	75·8	81·8	—
108°	2·3	5·41	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	33·5	58·9	63·8	71·9	74·2	—

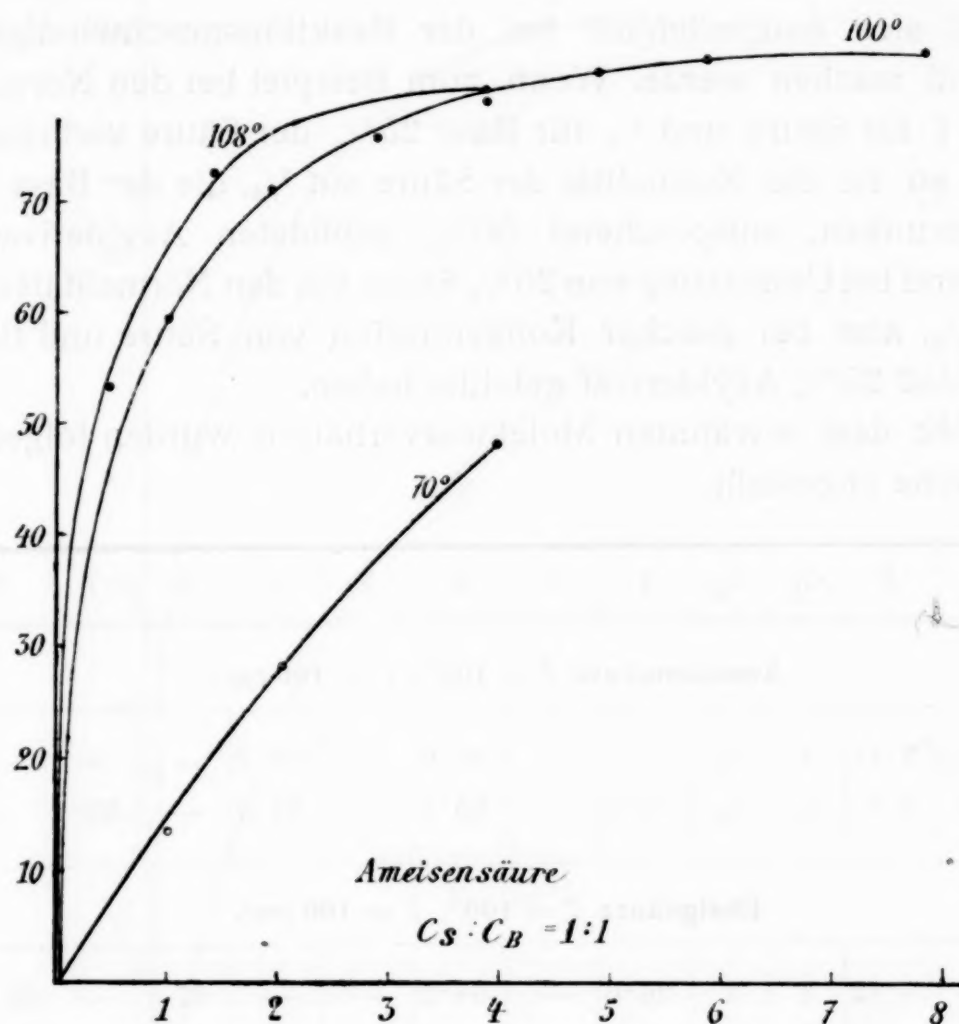


Fig. 8.

Bei den vergleichbaren Kurven findet man im allgemeinen einen analogen Verlauf. Es wäre nur zu bemerken, daß mit steigender Temperatur die relative Geschwindigkeit der ersten Stunde zunimmt. In ihrer Verlängerung streben die Kurven einem gemeinsamen Endpunkte zu. Daß dieser bei der Normalität 1, bei 100 und 108° schon nach 5 Stunden erreicht wird, ist wohl der durch die hohe Temperatur bedingten teilweisen Zersetzung des Phenylhydrazins zuzuschreiben. Der Vergleich der Werte bei 70 und 100° zeigt eine annähernde

Differenz im Sinne des Gesetzes der Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit mit je  $10^\circ$ .

Weiter wurde in die Untersuchung der Einfluß des Säureüberschusses gezogen. Die Konzentration der Säure wurde verdoppelt, während die der Base gleich gehalten wurde, entsprechend einem Molekularverhältnis von 1 Molekül Base auf 2 Moleküle Säure. Es war zu erwarten, daß der Säureüberschuß sich hauptsächlich bei der Reaktionsgeschwindigkeit geltend machen werde. Wenn zum Beispiel bei den Normalitäten 1 für Säure und  $\frac{1}{2}$  für Base 25% der Säure verbraucht sind, so ist die Normalität der Säure auf  $\frac{3}{4}$ , die der Base auf  $\frac{1}{4}$  gesunken, entsprechend 50% gebildeten Acylderivates, während bei Umsetzung von 25% Säure bei den Normalitäten  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2}$ , also bei gleicher Konzentration von Säure und Base sich bloß 25% Acylderivat gebildet haben.

Mit dem erwähnten Molekularverhältnis wurden folgende Versuche angestellt:

S	B	$C_S$	$C_B$	1	2	3	4	5	6	7	8
Ameisensäure $T = 100^\circ$ , $V = 100 \text{ cm}^3$ .											
4·6	5·41	1	$\frac{1}{2}$	77	—	99·6	—	101·2	—	—	—
2·3	2·7	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	70·2	—	89·8	—	91·4	—	92·2	—
Essigsäure $T = 100^\circ$ , $V = 100 \text{ cm}^3$ .											
12	10·82	2	1	26·6	—	54·2	—	—	67	—	68·8
6	5·41	1	$\frac{1}{2}$	16·4	—	29·2	—	—	48·4	—	54·8
3	2·7	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	14	—	19	—	—	31·4	—	33·8
Propionsäure $T = 100^\circ$ , $V = 100 \text{ cm}^3$ .											
14·82	10·82	2	1	—	35·2	—	52	—	—	—	—

Die entsprechenden Figuren (Fig. 9, 10, 11, 12, 13) sind so angeordnet, daß sich stets die graphische Darstellung des Verlaufes der Reaktion mit äquimolekularen Mengen, neben derjenigen des Reaktionsverlaufes bei Säureüberschuß unter Bei-

behaltung der Konzentration der Base befindet. Die Kurve des Reaktionsverlaufes bei Säureüberschuß zeigt ein rasches Ansteigen der umgesetzten Mengen; in einzelnen Fällen wird in verhältnismäßig kurzer Zeit ein beinahe vollständiger Verbrauch der Base wahrgenommen.

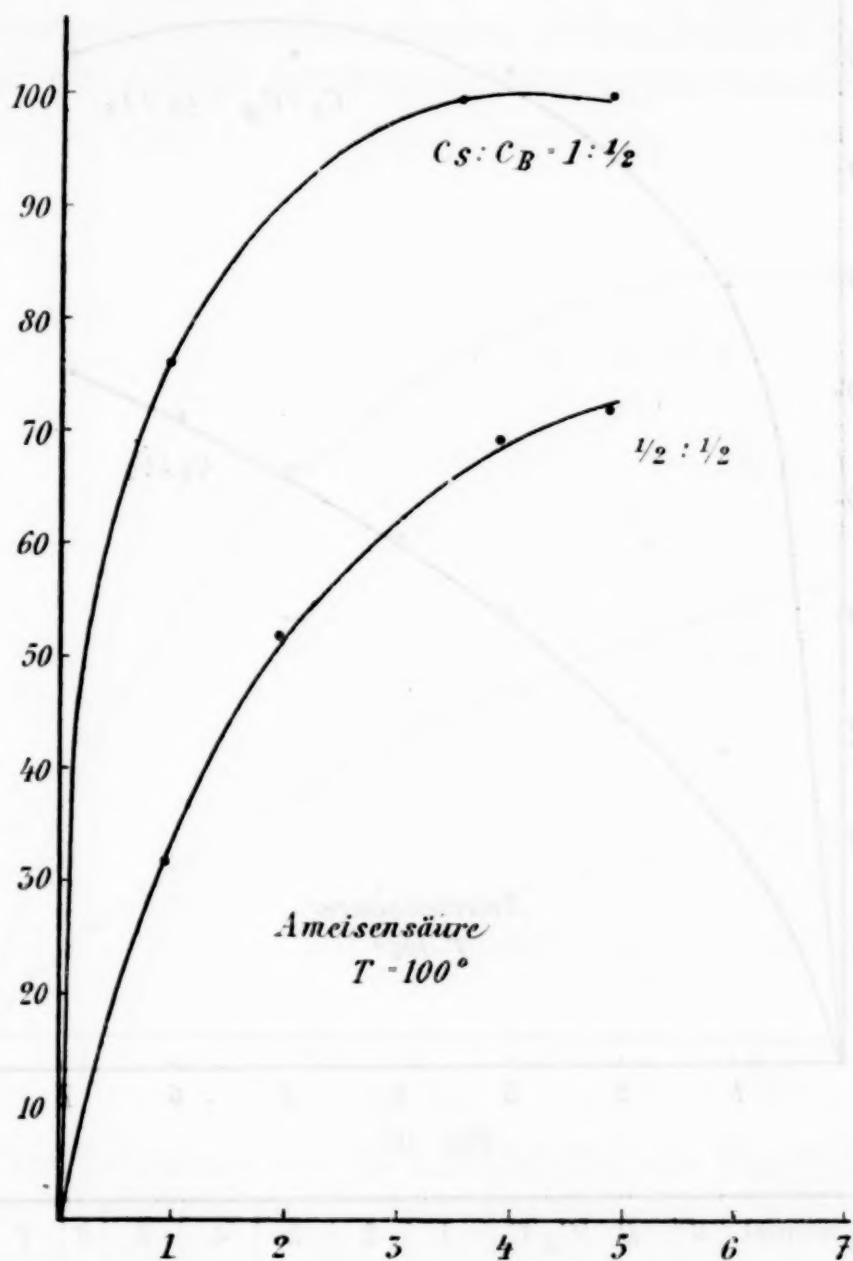


Fig. 9.

Daß sich hier andere Einflüsse geltend machen, als etwa der bloßen Vermehrung der Wasserstoffionen entsprechen würde, zeigt folgender Versuch: Zwei Kölbchen, enthaltend Essigsäure und Phenylhydrazin in den Normalitäten 1, wurden nebeneinander im Wasserbad erhitzt, wobei in einem der Kölbchen die Konzentration der H-Ionen durch Zusatz von

$0.5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler Salzsäure vermehrt wurde. Die beiden Kurven verlaufen parallel (Fig. 14), nur sind die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen bei Zusatz der anorganischen Säure geringer, obwohl deren Normalität nur etwa  $\frac{1}{2000}$  war.

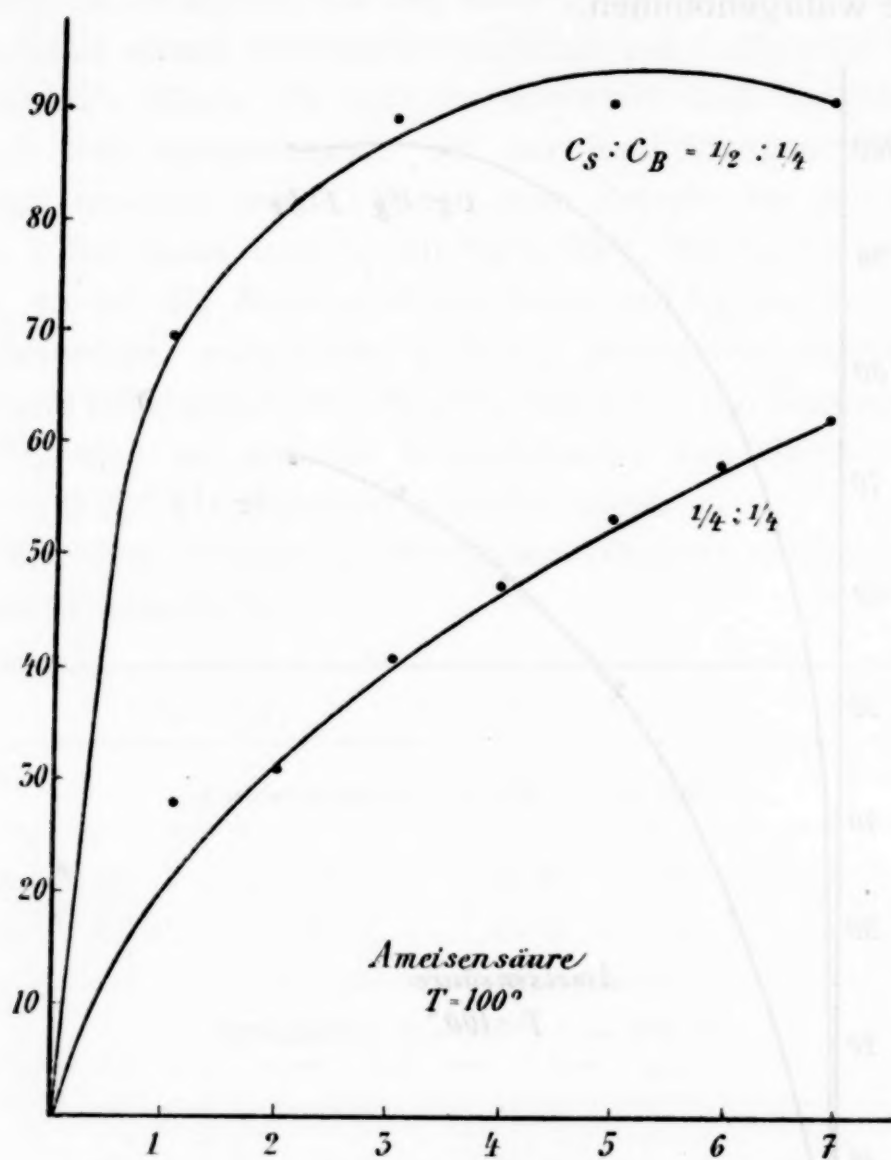


Fig. 10.

HCl $\frac{1}{10}$ normal	S	B	$C_S$	$C_B$	1	2	3	4	5	6	7	8
Essigsäure $T = 100^\circ$ , $V = 100 \text{ cm}^3$ .												
0	6	10.82	1	1	10.5	17.5	22	27.5	31.7	—	38.3	40.7
$0.5 \text{ cm}^3$	6	10.82	1	1	7.6	13.3	19.5	—	28.1	—	34.7	35.9

Dieser Reaktionsverlauf wäre vielleicht dahin zu deuten, daß durch die Anwesenheit der Salzsäure die Ionisation der



schwächeren organischen Säure zurückgedrängt und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgemindert wird. Aus dieser Erklärung würde gleichzeitig hervorgehen, daß die Anionen am Zustandekommen der Acylierung beteiligt sind. Ähnliche beschleunigende und verzögernde Einflüsse komplizierter Art sind bei Säurezusatz auch bei der Esterifikation und bei der Esterverseifung beobachtet worden. Auch Einflüsse vielleicht ähnlicher Art auf die Leitfähigkeit sind studiert worden.<sup>1</sup> Der

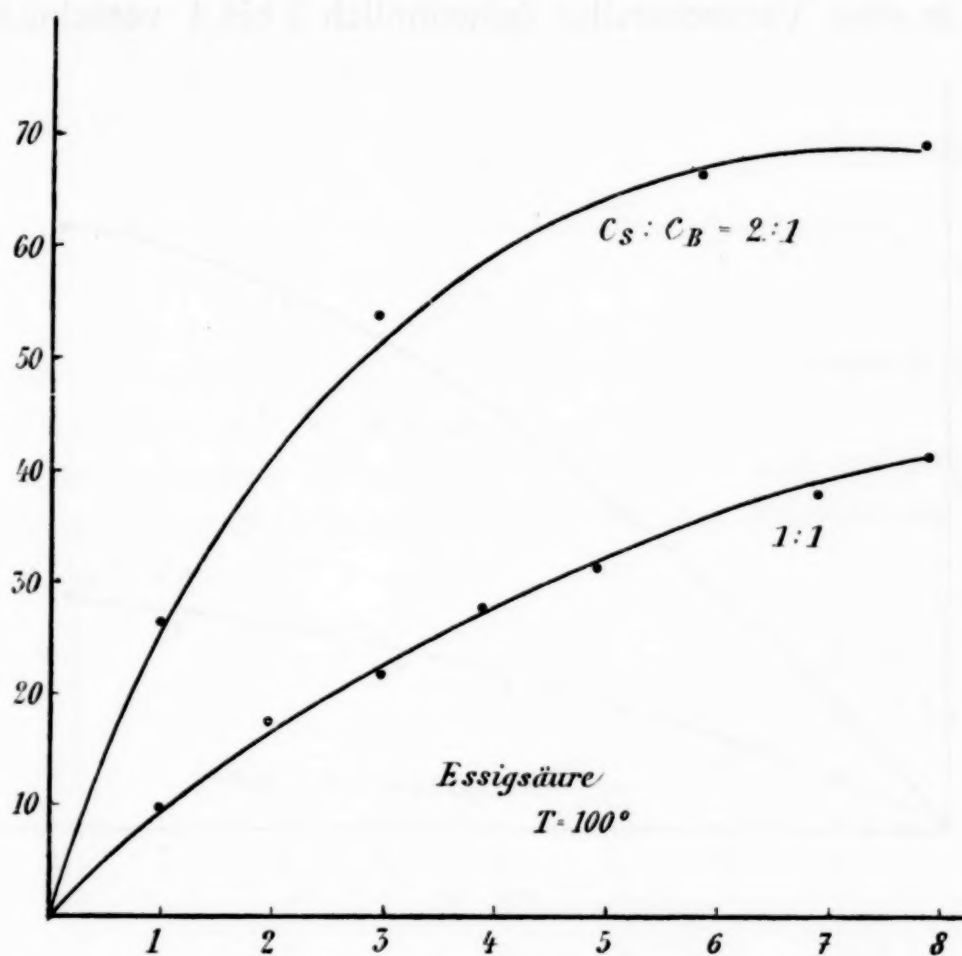


Fig. 11.

Einfluß der Salzsäure auf die Leitfähigkeit der Essigsäure ist bei einem Verhältnis von 1 : 500 sehr bemerkbar, bei 1 : 1000 noch meßbar. Es bleibt also auch bei der Acylierung bei Anwesenheit von Salzsäure die Möglichkeit bestehen, daß sich Reaktionen komplizierterer Natur, vielleicht verzögernd katalytischer Art, abspielen, die bei der vorliegenden, verhältnismäßig einfachen Versuchs- und Untersuchungsanordnung nicht erforscht werden konnten.

<sup>1</sup> Wakemann, Phys. Chem., 15 (1894), 178.

Versuche mit Oxalsäure, Malonsäure, Crotonsäure, Phenyl-essigsäure mißlingen, da sich deren Acylderivate teils in wässriger Lösung nicht bilden, teils nicht die nötige Wasserlöslichkeit besitzen.

Es erübrigt noch, einiges über die Ausführung der Versuche zu sagen.

Säure und Base wurden stets in den angegebenen Verhältnissen auf das entsprechende Volum mit Wasser verdünnt und je eine Versuchsreihe (gewöhnlich 3 bis 4 verschiedene

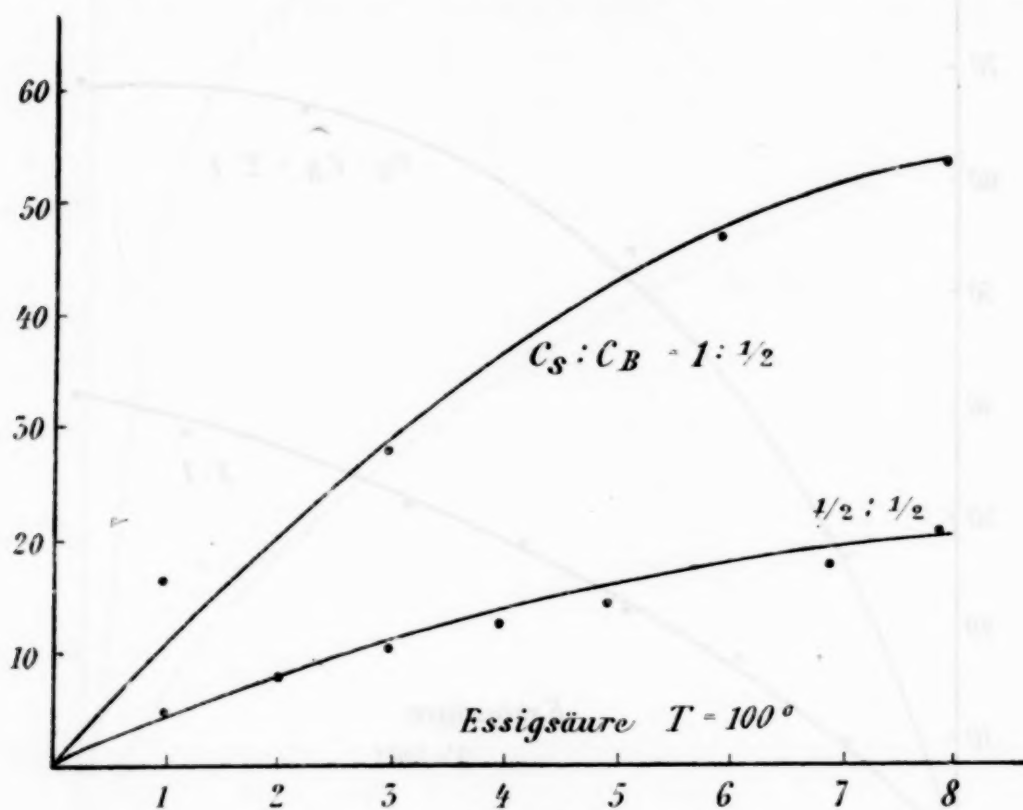


Fig. 12.

Konzentrationen derselben Säure) gleichzeitig in demselben Wasserbad am aufsteigenden Kühler erhitzt. Zu passenden Zeiten sowie jedesmal vor Beginn der Reaktion wurden je 5 cm<sup>3</sup> des Reaktionsgemisches abpipettiert und mit 1/10 normaler Barytlösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. In den Fällen, wo das Ausscheiden des Acylderivates die weitere Untersuchung auf diese Weise verhinderte, wurde versucht durch Wägung des nach dem Erkalten abgeschiedenen Reaktionsproduktes annähernd die Grenze der Acylierung zu bestimmen. Doch sind die Werte sehr ungenau, da das überschüssige Phenylhydrazin sich nur durch mehrmaliges Um-

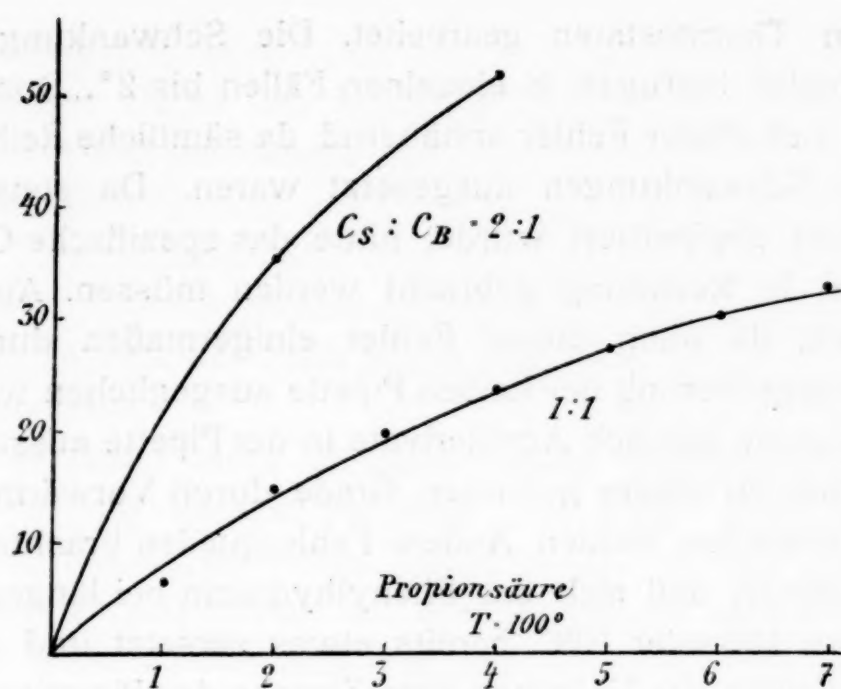


Fig. 13.

krystallisieren entfernen läßt, was bedeutende Substanzverluste zur Folge hat.

Die Versuche sind mehr approximativ und auf den Vergleich untereinander berechnet, da bei der Ausführung nicht

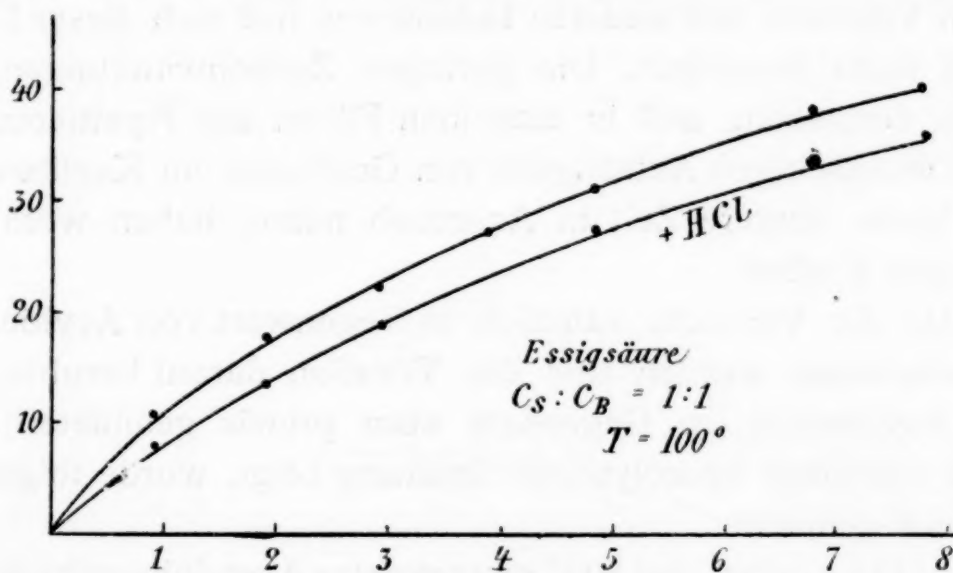


Fig. 14.

allen strengen Anforderungen entsprochen werden konnte, welche die physikalische Chemie an derartige Untersuchungen stellt. Auch wurden nicht in allen Fällen Anordnungen getroffen, um Schwierigkeiten, welche sich beim Versuch ergaben und mehr oder weniger große Fehler mit sich brachten, zu beseitigen. So wurde vor allem bis auf einen Versuch bei  $70^\circ$

nicht im Thermostaten gearbeitet. Die Schwankungen des Wasserbades betrugen in einzelnen Fällen bis  $2^{\circ}$ . Doch kompensiert sich dieser Fehler annähernd, da sämtliche Reihen den gleichen Schwankungen ausgesetzt waren. Da stets heiße Flüssigkeit abpipettiert wurde, hätte das spezifische Gewicht derselben in Rechnung gebracht werden müssen. Auch dies unterblieb, da auch dieser Fehler einigermaßen durch die Volumsvergrößerung der heißen Pipette ausgeglichen wird. Die Schwierigkeit, daß sich Acyllderivate in der Pipette ausschieden, konnte bis zu einem gewissen Grade durch Vorwärmen derselben vermieden werden. Andere Fehlerquellen brachten wohl die Umstände, daß sich das Phenylhydrazin bei längerem Erhitzen bei  $100$  oder  $108^{\circ}$  bereits etwas zersetzt und daß bei öfterem Öffnen der Kölbchen zum Zwecke des Pipettierens das Verdampfen des Reaktionsgemisches wohl nicht ganz im Verhältnis seiner Komponenten vor sich geht. Die größte Schwierigkeit brachte die Beobachtung des Farbumschlages mit sich, da sich die Lösung offenbar durch die oben erwähnte spurenweise Zersetzung der Base bald gelb bis braun färbt. Auch durch Versuche mit anderen Indikatoren ließ sich dieser Übelstand nicht beseitigen. Die geringen Zeitschwankungen, dadurch verursacht, daß in einzelnen Fällen das Pipettieren infolge hartnäckigen Aufsteigens von Gasblasen im Kapillarende der Pipette längere Zeit in Anspruch nahm, haben wohl nur geringen Einfluß.

Da die Versuche sämtlich in Gegenwart von Acyllderivat vorgenommen wurden und die Titration darauf beruhte, daß das Acyllderivat im Gegensatz zum primär gebildeten Salz keine merkliche hydrolytische Spaltung zeigt, wurde folgender Versuch gemacht:

$4.146\text{ g}$  reines, bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Acetylphenylhydrazin wurde in  $100\text{ cm}^3$  Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad gekocht, entsprechend der Vornahme der übrigen Titrationen mit etwas kaltem Wasser verdünnt und titriert. Es ergab sich ein Verbrauch von  $0.5\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normaler Barytlösung, entsprechend einer hydrolytischen Spaltung von  $0.18\%$ , welche demnach mit sehr kleiner Geschwindigkeit verläuft. Dieser Fehler darf wohl bei der Titration unberücksichtigt



bleiben. Dagegen wird wohl bei höherer Säurekonzentration und längerer Dauer des Erhitzens, Neutralisation der Säure durch das Alkali des Glases eine gewisse Rolle spielen.

Schließlich ist noch ein Versuch anzuführen, welcher sich mit der Überprüfung der Voraussetzung befaßt, daß sich aus dem Salze, Phenylhydrazin + Säure, die Säure glatt durch Baryt verdrängen, das heißt neben Phenylhydrazin vollkommen austitrieren läßt.

50  $\text{cm}^3$  einer zirka doppeltnormalen Essigsäure wurden auf 100  $\text{cm}^3$  mit Wasser verdünnt und 5  $\text{cm}^3$  dieser Lösung wiederholt mit  $\frac{1}{10}$  normalem Baryt titriert. 50  $\text{cm}^3$  derselben Essigsäure wurden hierauf mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin versetzt, ebenfalls auf das Volum 100 gebracht und titriert.

Essigsäure	Verdünnt auf	Verbrauch an Baryt	Essigsäure	Phenyl- hydrazin	Verdünnt auf	Verbrauch an Baryt
50 $\text{cm}^3$	100 $\text{cm}^3$	50·28 $\text{cm}^3$	50 $\text{cm}^3$	10·88 g	100	50·23 $\text{cm}^3$
50 $\text{cm}^3$	100 $\text{cm}^3$	50·28 $\text{cm}^3$	50 $\text{cm}^3$	10·88 g	100	50·4 $\text{cm}^3$
—	—	—	50 $\text{cm}^3$	10·88 g	100	50·33 $\text{cm}^3$



# Über Betaïnbildung und sterische Hinderung

von

**Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Die Theorie der sterischen Hinderung bildet sehr oft eine willkommene Erklärung auffallender, bei chemischen Reaktionen beobachteter Erscheinungen; die einschlägige Literatur ist recht umfangreich, dürfte aber voraussichtlich bei genügender Berücksichtigung der chemischen Einflüsse der einzelnen Atomgruppen auf das Zustandekommen derartiger Reaktionen einige Abänderung erfahren. Im Vorjahre hat Michael<sup>1</sup> zeigen können, daß der Raumerfüllung der Substituenten bei der Veresterung organischer Carbonsäuren nicht jene Bedeutung zukommt, welche ihr von V. Meyer<sup>2</sup> gegeben wurde, daß vielmehr der Einfluß der Substituenten durch deren chemische Natur bedingt ist, die je nach Stellung derselben zur Carboxylgruppe verschiedenlich zum Ausdruck kommt.

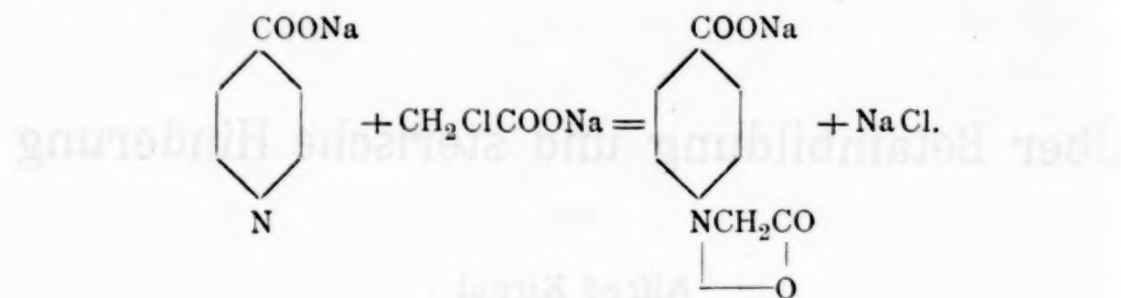
In einer früheren Arbeit »Über einige neue Betaïne der Pyridinreihe« konnte gezeigt werden,<sup>3</sup> daß Oxypyridincarbon-säuren in neutraler wässeriger Lösung mit Chloressigsäure ganz allgemein unter Betaïnbildung reagieren. Ich habe kürzlich die Untersuchungen über Betaïnbildung wieder aufgenommen, um den Einfluß von Substituenten auf das Zustandekommen dieser Reaktion im Sinne der oben bezeichneten Richtung zu studieren. Es zeigte sich zunächst, daß auch Pyridincarbon-säuren in

<sup>1</sup> Berl. Ber., 42, 310, 317, 3157 (1909).

<sup>2</sup> V. Meyer und seine Schüler, Berl. Ber., 27, 510, 580, 1580, 31461 (1894); 28, 182, 1254, 1798 (1895); 29, 831 (1896).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 471 (1908).

neutraler wässriger Lösung mit Chloressigsäure unter Betäinbildung reagieren.



Isonicotinsäure, Nicotinsäure und Cinchomeronsäure wurden hierbei nahezu vollständig in die Betäine verwandelt, während Picolinsäure und Chinolinsäure unvollständig reagierten, Dipicolinsäure aber völlig unverändert blieb.

Ähnliche Beobachtungen hat H. Meyer<sup>1</sup> bei seinen Untersuchungen »Über Esterbildung und Betäine« gemacht. Er fand, daß alle Pyridincarbonensäuren, mit Ausnahme der  $\alpha, \alpha'$ -substituierten Säuren, mit Jodmethyl in sodaalkalischer Lösung unter Bildung von Methylbetäinen reagieren und deutete diese Erscheinung mit Hilfe der Theorie der sterischen Hinderung.

Des weiteren wurde von mir das Verhalten einiger Pyridinbasen beim Erhitzen mit Chloressigsäure untersucht und gefunden, daß  $\alpha$ -Picolin hierbei in das Betäin übergeführt wird, während  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin und Chinaldin eine Betäinbildung nicht zu erkennen gaben, sondern auf Kosten der Chloressigsäure in ihre Chlorhydrate verwandelt wurden. Nach dieser von Liebreich<sup>2</sup> herrührenden Methode hat v. Gerichten<sup>3</sup> das Betäin des Pyridins und Chinolins, Pictet<sup>4</sup> das Betäin des  $\beta$ -Lutidins und Krüger<sup>5</sup> das  $\beta$ -Picolinbetäin dargestellt.

Das Ergebnis meiner Versuche bei den Pyridincarbonensäuren läßt sich, wie dies H. Meyer in seinem Falle getan hat, durch sterische Hinderung erklären, doch darf man andererseits nicht übersehen, daß die Carboxylgruppe zufolge ihrer Nach-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 36, 616 (1903); Monatshefte für Chemie, 24, 199 (1903); 25, 1196 (1905).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 2, 12 (1869).

<sup>3</sup> Berl. Ber. 15, 1251 (1882).

<sup>4</sup> Compt. rend., 95, 300 (1882).

<sup>5</sup> Journ. für prakt. Chemie, 43, 364 (1891).



barstellung zum Stickstoff einen negativierenden Einfluß auf denselben ausüben wird und damit seine Fähigkeit, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, beeinträchtigt. Eine so starke Häufung von Sauerstoffatomen in der Nähe des Stickstoffes wie bei der Dipicolinsäure wird selbst in neutraler Lösung chemisch zum Ausdruck kommen müssen.

Hiermit vereinbart sich die von Goldschmiedt und Hönigschmid<sup>1</sup> gemachte Beobachtung, daß Alkylbetaïne, welche in  $\alpha$ -Stellung Carboxyl oder Carbonylgruppen enthalten, schon beim Digerieren mit siedender Jodwasserstoffsäure Alkyl abzuspalten vermögen, denn auch hier wirkt die Nachbarstellung der negativen Gruppe schwächend auf die Haftenergie des Stickstoffes.

Während nun das Ausbleiben der Betaïnbildung bei Dipicolinsäure zwanglos durch den chemischen Einfluß der Carboxylgruppe erklärt werden könnte, reicht diese Erklärung bei der Erscheinung, die wir beim Chinaldin und  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin beobachtet haben, nicht aus. Durch Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung dürfte wohl der basische Charakter des Stickstoffes nicht in dem Maße beeinflußt werden, daß er zur Addition von Chloressigsäure unfähig würde. Angesichts dieser Tatsachen läßt sich die Ansicht vertreten, daß hier vorwiegend sterische Einflüsse die Reaktion verzögern, beziehungsweise ganz aufheben.

---

Isonicotinsäurebetaïn. Gleiche Gewichtsmengen Isonicotinsäure und Chloressigsäure wurden in schwach natronalkalischer wässriger Lösung 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten blieb die Lösung unverändert; auf Zusatz von Salzsäure schied sich das Betaïn in farblosen krystallwasserfreien Nadeln ab, welche aus Wasser umkrystallisiert, bei 262° unter Zersetzung schmolzen. Aus 2 g Isonicotinsäure wurden 2.4 g Isonicotinsäurebetaïn erhalten.

0.1715 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9.5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale Lauge.

Berechnet: 9.5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale Lauge.

0.1996 g Substanz gaben 13.2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18° und 745 mm Druck.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4N$
N .....	7.60	7.73

Nicotinsäurebetaïn. Ganz glatt reagierte auch Nicotinsäure unter Einhaltung obiger Versuchsbedingungen mit Chlor-essigsäure; 2 g Säure gaben hierbei 2.35 g Betaïn.

Um die Menge unverändert gebliebener Nicotinsäure zu bestimmen, wurde die Lösung nach Abscheidung des Betaïns durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure von Chlornatrium befreit und dann zur Trockene gebracht. Aus dem Rückstand konnten nach Neutralisation mit Ammoniak durch Fälen mit Kupferacetat 0.05 g nicotinsaures Kupfer gewonnen werden.

Das Betaïn krystallisiert aus konzentrierter wässeriger Lösung in monoklinen Prismen, aus verdünnteren Lösungen erhält man oktaederförmige Krystalle.

Beide Formen sind krystallwasserfrei. Schmelzpunkt  $190^\circ$  unter Zersetzung.

0.1685 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation  $9.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Lauge.

Berechnet:  $9.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Lauge.

0.2560 g Substanz gaben  $16.8 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $16^\circ$  und 749 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4N$
N .....	7.53	7.73

Picolinsäurebetaïn. Aus dem Reaktionsprodukt von picolinsaurem Natrium und Chloressigsäure läßt sich das Betaïn durch Salzsäure zufolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser nicht zur Abscheidung bringen, auch Konzentration der Lösung führt nicht zum Ziele, hingegen läßt sich das Chlorhydrat des Betaïns leicht in reinem Zustand gewinnen, wenn die Lösung durch Salzsäure von Chlornatrium befreit, auf dem Wasserbade konzentriert wird, das Chlorhydrat kommt hierbei in langen Prismen zur Abscheidung, die bei  $181^\circ$  schmelzen. Aus der wässerigen Lösung des reinen Chlorhydrates gewinnt man das freie Betaïn durch Zusatz der zur Neutralisation der Salzsäure

erforderlichen Menge Ammoniak, es krystallisiert in wasserfreien, kurzen zugespitzten Prismen und schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei  $165^{\circ}$ . Die Löslichkeit der drei beschriebenen neuen Betaïne in Wasser ist annähernd proportional der Löslichkeit ihrer Muttersubstanzen.

0·1510 g Chlorhydrat verbrauchten, nach vorhergehender Neutralisation mit Soda,  $6\cdot9\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normale Silberlösung. Berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$ :  $6\cdot9\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normale Silberlösung.

0·2076 g Picolinsäurebetaïn verbrauchten zur Neutralisation  $11\cdot4\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normale Lauge. Berechnet:  $11\cdot4\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normale Lauge.

0·1805 g Betaïn gaben  $12\cdot7\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$
N .....	7·80	7·73

Zur quantitativen Bestimmung der bei der Betaïnbildung unverändert gebliebenen Picolinsäure wurde die vom Chlorhydrat des Betaïns abgeschiedene Mutterlauge in gleicher Weise wie beim Nicotinsäurebetaïn durch Kupferacetat gefällt.

Aus 2 g Picolinsäure, welche zur Synthese verwendet wurden, konnten 0·75 g des charakteristischen Kupfersalzes der Picolinsäure zurückgewonnen werden, entsprechend 0·6 g Picolinsäure oder 30% der angewandten Substanz.

Cinchomeronsäurebetaïn. In analoger Weise wie bei den Monocarbonsäuren wurde die Betaïnbildung auch bei den Pyridindicarbonsäuren bewerkstelligt. Nach dreistündigem Kochen der neutralen Lösung von Cinchomeronsäure und Chloressigsäure scheidet sich das Betaïn beim Ansäuern mit Salzsäure in nahezu theoretischer Ausbeute ab. 2 g Cinchomeronsäure gaben 2·4 g Cinchomeronsäurebetaïn. Aus heißem Wasser krystallisiert das Betaïn in schwach gelb gefärbten rhombenförmigen Tafeln ohne Krystallwasser, durch Auflösen in konzentrierter Salzsäure und hydrolytische Spaltung des gebildeten Chlorhydrates gelingt es, farblose Krystalle zu erhalten. Schmelzpunkt bei zirka  $180^{\circ}$  unter Zersetzung.

0·1351 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation  $12\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normale Lauge. Berechnet:  $12\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normale Lauge.

0·1635 g Substanz gaben  $9\cdot4\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 743 mm Druck.



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_6N$
N .....	6.41	6.22

Chinolinsäurebetaïn. Die Abscheidung dieses Betaïns aus dem Einwirkungsprodukt von Chloressigsäure auf Chinolinsäure begegnete anfangs einigen Schwierigkeiten, da Chinolinsäurebetaïn in Wasser sehr leicht löslich ist und andererseits, wie die Erfahrung lehrte, leicht unter Kohlensäureverlust in Nicotinsäurebetaïn übergeht. Die Lösung wurde zunächst durch Sättigen mit Salzsäure von Chlornatrium befreit und auf dem Wasserbade eingedampft; gegen Ende der Operation trat ziemlich lebhaftes Aufschäumen (eine Folge der Kohlensäureabspaltung) der Masse ein. Aus dem Rückstande wurde durch Aufnehmen mit Wasser ein Teil unveränderter Chinolinsäure zurückgewonnen, bei mehreren Versuchen im Durchschnitt 30% vom Ausgangsmaterial.

Aus der Mutterlauge fiel auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak ein Körper aus, der bei 190° unter Zersetzung schmolz und in allen seinen Eigenschaften identisch war mit dem aus Nicotinsäure gewonnenen Betaïn.

0.1985 g des Körpers verbrauchten zur Neutralisation 11  $cm^3$   $\frac{1}{10}$  normale Lauge.  
Berechnet für Nicotinsäurebetaïn: 11  $cm^3$   $\frac{1}{10}$  normale Lauge.

Da unter den gewählten Versuchsbedingungen Nicotinsäure aus Chinolinsäure nicht entstanden sein konnte, mußte der Bildung von Nicotinsäurebetaïn die Anlagerung von Chloressigsäure an Chinolinsäure vorangegangen sein.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es denn auch, das Chlorhydrat des Chinolinsäurebetaïns durch andauerndes Einleiten von Chlorwasserstoff in die eisgekühlte Lösung, unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen, zur Abscheidung zu bringen. Das Chlorhydrat löst sich überaus leicht in Wasser, aus der Lösung scheidet sich in kürzester Zeit infolge hydrolytischer Spaltung das freie Betaïn in Form farbloser, spitzer, krystallwasserhaltiger Prismen aus.

Bei längerem Erhitzen auf 100° entweicht nebst Krystallwasser auch Kohlensäure unter Bildung von Nicotinsäure-



betaïn, die Reaktion läßt sich jedoch quantitativ nicht verfolgen infolge teilweise tiefergehender Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist dementsprechend ungenau, bei raschem Erhitzen tritt bei ungefähr  $185^{\circ}$  völlige Zersetzung ein.

Der Titer der wässerigen Lösung des Betaïns ändert sich beim Kochen sehr rasch und bleibt schließlich nach Erreichung des halben Wertes annähernd konstant, der Vorgang entspricht dem Übergang einer zweibasischen in eine einbasische Säure und erklärt sich durch die Abspaltung einer Carboxylgruppe; in der Lösung wurde Nicotinsäurebetaïn nachgewiesen.

Es sei hier an das Verhalten von Chinolinsäuremethyl-betaïn und  $\alpha$ -Pyridintricarbonsäuremethylbetaïn erinnert, auch diese Körper spalten beim Erhitzen äußerst leicht ein Molekül Kohlendioxyd ab.<sup>1</sup>

0.1709 g lufttrockener Substanz verbrauchten zur Neutralisation  $14 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Lauge. Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N} (\text{H}_2\text{O})$ :  $14 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Lauge.  
0.1849 g lufttrockener Substanz gaben  $10 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $25^{\circ}$  und 739 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N} (\text{H}_2\text{O})$
N .....	5.90	5.76

Verhalten der Dipicolinsäure gegen Chloressigsäure. Wiederholte Versuche durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Dipicolinsäure in neutraler Lösung zu dessen Betaïn zu gelangen, führten immer wieder zu demselben negativen Resultat, auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen und lange anhaltendes Digerieren bei  $100^{\circ}$  konnte eine Anlagerung von Chloressigsäure nicht erreicht werden.

Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde stets Dipicolinsäure in Form ihres schwer löslichen sauren Natriumsalzes quantitativ zurückgewonnen.

Dem sauren Natriumsalz der Dipicolinsäure kommt nach H. Meyer<sup>2</sup> die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu.

<sup>1</sup> Kirpal, Monatshefte für Chemie, 22, 368 (1901); 26, 53 (1905).

<sup>2</sup> H. Meyer: Monatshefte für Chemie, 24, 205 (1903).

$\alpha$ -Picolinbetaïn. Während beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Pyridin und Chloressigsäure nach der Methode von Liebreich sehr lebhafte Reaktion eintritt und das Chlorhydrat des Betaïns in kürzester Zeit krystallinisch zur Abscheidung kommt, reagiert  $\alpha$ -Picolin unter gleichen Verhältnissen nur sehr träge mit Chloressigsäure, die anfangs farblose dünnflüssige Lösung wird bei anhaltendem Digerieren auf dem Wasserbad gelb und verwandelt sich schließlich in einen zähflüssigen Syrup, aus welchem keinerlei Krystallabscheidung zu bewirken war, in Alkohol ist dieser Syrup leicht löslich und wird auf Zusatz von Äther scheinbar unverändert wieder ausgefällt. Das Chlorhydrat des Betaïns konnte daher nicht isoliert werden, leicht gelang es jedoch, das Betaïn in Form seines Platindoppelsalzes abzuscheiden. Die wässrige Lösung des Syrups wurde mit Silberoxyd bis zum Verschwinden der Halogenreaktion geschüttelt und das Filtrat, eine schwach gelb gefärbte, nach Picolin riechende Flüssigkeit, zur Verjagung der flüchtigen Base auf dem Wasserbad eingedampft, aus dem Rückstand, der in verdünnter Salzsäure gelöst wurde, schied sich auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz des Betaïns in prächtigen gelb gefärbten Krystallprismen, die nach kurzem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Alkohol analysenrein waren, ab. Das Salz schmilzt bei  $212^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung.

0.1905 g Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  an Gewicht 0.0091 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}NO_2Cl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$
$H_2O$ .....	4.77	4.81

0.2525 g Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gaben 0.2498 g Kohlensäure und 0.0640 g Wasser.

0.2193 g Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gaben  $8.1 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $20.5^{\circ}$  und 743 mm Druck.

0.1739 g Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gaben 0.0477 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$
C .....	26·98	26·97
H .....	2·89	2·81
N .....	4·10	3·92
Pt .....	27·42	27·36

Um aus dem Platindoppelsalz das freie Betaïn darzustellen, wurde das Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und das Platin durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, ein kleiner Teil Schwefelplatin scheidet sich aus dem Filtrat noch beim Eindampfen ab. Der Eindampfungsrückstand ist krystallinisch und besteht aus dem Chlorhydrat des Betaïns; es schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Das Chlorhydrat wurde mit Silberoxyd von Halogen befreit und aus der Lösung schließlich durch Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum das freie Betaïn gewonnen.  $\alpha$ -Picolinbetaïne ist eine äußerst hygroskopische Verbindung; sie zerfließt rasch an feuchter Luft, ist leicht löslich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch absoluten Äther in Form farbloser Krystallnadeln wieder abgeschieden. Bei 100° getrocknet, wird der Körper rasch gewichtskonstant, seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel des wasserfreien Betaïns  $C_8H_9O_2N$ , eine quantitative Wasserbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da ein Teil des Krystallwassers schon beim Trocknen über Schwefelsäure abgegeben wird. Beim Erhitzen über 100° färbt sich das Betaïn dunkelbraun und zersetzt sich lebhaft bei 162°. Die wässrige Lösung des Betaïns reagiert neutral.

0·1720 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 14·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 738 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_2N$
N .....	9·38	9·27

Verhalten von  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin gegen Chlor-essigsäure.  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin stellte ich aus dem Erkner-



schen » $\beta$ -Picolin« nach der Methode von Ahrens<sup>1</sup> mit Hilfe alkoholischer Salzsäure dar. Zur Prüfung der Reinheit wurde eine Kohlenwasserstoffbestimmung der Base durchgeführt.

0.5924 g Substanz gaben 1.7040 g Kohlensäure und 0.4213 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
C .....	78.45	78.50
H .....	8.62	8.40

Erwärmt man äquimolekulare Mengen der Base und Chloroessigsäure auf dem Wasserbad, so erfüllt sich nach kurzer Zeit der ganze Kolbeninhalt mit langen Krystallprismen, welche mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge getrennt wurden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich schöne farblose Prismen, welche den für das salzsaure Salz des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridins von Koenigs und Happe<sup>2</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 231° zeigten. Auch sonst erwies sich das Salz in allen Eigenschaften identisch mit dem Chlorhydrat der genannten Base.

Versuche, welche den Zweck verfolgten, in der vom salzsauren Salz abfiltrierten Mutterlauge ein Additionsprodukt von Chloressigsäure an die Base nachzuweisen, verliefen negativ, hingegen wurde aus dem Reaktionsprodukt von Chloressigsäure und  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin auf Zusatz von Kalilauge und Extraktion mit Äther die Base nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Verhalten von Chinaldin gegen Chloressigsäure. Äquimolekulare Mengen Chinaldin und Chloressigsäure wurden bei Wasserbadtemperatur digeriert, die Lösung färbte sich rotbraun und erstarrte nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. Durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällern mit wasserfreiem Äther wurden graugefärbte Krystallnadeln erhalten, die sich durch Wiederholung dieser Operation nahezu farblos gewinnen ließen. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt von 220° und ließ sich unschwer als salzsaures Salz des Chinaldins

<sup>1</sup> Berl. Ber., 38, 155 (1905).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 36, 2904 (1903).



erkennen. Ein zu Vergleichszwecken aus Chinaldin mit alkoholischer Salzsäure dargestelltes Präparat von Chinaldinchlorhydrat schmolz ebenfalls bei  $220^{\circ}$ .

0·2000 g Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gaben 0·1575 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N \cdot HCl$
Cl.....	19·70	19·77

Aus dem Reaktionsprodukt von Chinaldin und Chloressigsäure konnte nach Zusatz von überschüssiger Lauge durch Extraktion mit Äther die Base in nahezu unveränderter Menge zurückgewonnen werden, es lagen demnach auch hier keine Anhaltspunkte vor, welche auf die Bildung eines Betaïns hindeuten würden.

---



# Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium

(I. Mitteilung)

von

**F. W. Dafert und R. Miklauz.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Wir haben im vorigen Jahr an dieser Stelle<sup>1</sup> auf die Existenz von bisher unbekannten Verbindungen des Stickstoffes und Wasserstoffes mit Calcium und Lithium aufmerksam gemacht, deren Bildungsweise und Eigenschaften in verschiedener Richtung merkwürdig sind. Mit Rücksicht auf die großen technischen Schwierigkeiten, denen man bei Versuchen mit leichtflüchtigen und reaktionsfähigen Metallen, namentlich bei hohen Temperaturen begegnet, mußten wir ein besonderes Augenmerk der Apparatur und dem richtigen Arbeitsgang zuwenden, einerseits um alle schädlichen Gase zu entfernen und andererseits um jeweilig Bedingungen zu schaffen, die es ermöglichen, unerwünschte Nebenreaktionen tunlichst auszuschließen. So waren wir z. B. gezwungen, das Material der Rohre und Schiffchen für jeden Fall eigens auszuwählen und zu erproben, denn nicht nur die Dämpfe unserer Metalle zeigten eine bedenkliche Neigung, Silikate, wie Glas, Porzellan usw. zu zersetzen und sich mit anderen Metallen zu legieren, auch die Nitride, die Hydride und die neuen Stickstoffwasserstoffverbindungen wirken zum Teil in geschmolzenem Zustand energisch auf alle Geräte ein. Die Herstellung widerstandsfähigerer und dabei gasdichter Rohre, z. B. aus Magnesiumoxyd, scheint bisher nicht gelungen zu sein; keine Fabrik vermochte sie uns zu

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVIII, Abt. II b, Juli 1909.

beschaffen. Ein Versuch, für den vorliegenden Zweck hitzebeständige Nitride (Borstickstoff, Titannitrid oder dergleichen) als Masse für die Schiffchen zu verwenden, scheiterte an der Unzulänglichkeit der derzeit verfügbaren Hilfsmittel; es würde übrigens, auch wenn er gelänge, noch immer an einer hitzebeständigen Glasur fehlen.

Im folgenden seien zunächst, soweit sie derzeit abgeschlossen sind, unsere Beobachtungen über das Lithiumnitrid und aus ihm entstehende Verbindungen besprochen.

## 1. Die Ausgangsmaterialien.

### A. Das metallische Lithium.

Unser Lithiummetall stammt von der Firma E. Merck in Darmstadt. Es wurde durch Waschen mit wasserfreiem Äther vom anhängenden Erdöl befreit und zunächst in einem Eisentiegel vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Wenn man die geschmolzene Masse auf eine blanke Eisen- oder auf eine Porzellanplatte gießt, erstarrt sie zu einem silberhellen Metallklumpen, der sich leicht in Scheiben und Stifte oder in eine andere, für die geplanten Versuche passende Form schneiden läßt, ohne daß sich das Metall hierbei verändert; nur die Schnittfläche läuft wegen der Bildung von Spuren des Nitrids grau an. Diese Widerstandsfähigkeit des Lithiums gegen trockenen Sauerstoff bei Temperaturen unter  $180^{\circ}$  hat bereits Troost<sup>1</sup> wahrgenommen; sie wird uns im Laufe unserer Ausführungen nochmals beschäftigen. Wieso es kommt, daß die kalten Schnittflächen weniger widerstandsfähig sind als die in der Wärme entstehenden Erstarrungsflächen, vermögen wir nicht zu erklären; wir haben auch in anderen Fällen ähnliche Anomalien in der Reaktionsfähigkeit des Lithiums beobachtet, auf die wir später zurückkommen werden. Gegen Feuchtigkeit ist Lithium sehr empfindlich, weshalb das für die Versuche vorbereitete Material immer sorgfältigst verwahrt werden muß, am besten im Exsikkator und in verkitteten Wägegläschen.

---

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., II. Bd., I. Abt. Heidelberg 1906, p. 239.



Die Zusammensetzung unseres Lithiummetalls schwankte ziemlich bedeutend, da es weder auf einmal bezogen, noch in einer Operation gereinigt werden konnte. Der Gehalt an reinem Metall betrug im Minimum 97·45%, im Maximum 99·04%, im Durchschnitt 98·27%. Die Verunreinigungen bestanden hauptsächlich aus Silicium, in einem Fall 1·35%, und Eisen neben Spuren von Alkalien, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Den sämtlichen folgenden Berechnungen und Analysen ist der tatsächliche Gehalt zugrunde gelegt worden.

Das handlichste Mittel zur Kontrolle der Reinheit des Lithiums<sup>1</sup> bildet die Messung der Wasserstoffmenge, die bei der Berührung des zu prüfenden Metalls mit Wasser abgeschieden wird, ein Verfahren, das auch bei der Analyse der wasserstoffhaltigen Lithiumverbindungen vorteilhaft Verwendung findet und daher schon an dieser Stelle näher beschrieben sei.

Als Zersetzungsgefäß dient eine Proberöhre von etwa 30 cm<sup>3</sup> Inhalt, die mittels eines gut passenden Kautschukstopfens gasdicht verschlossen werden kann. Durch eine Bohrung des Stopfens führt ein Tropftrichter bis zum Boden des Zersetzungsgefäßes, in die andere Bohrung ist als Verbindung mit der Gasbürette ein U-förmig gebogenes Glasrohr von 1 mm lichter Weite eingesetzt.

Zur Ausführung der Analyse ließen wir 0·03 bis 0·06 g des zu untersuchenden Lithiummetalls aus einem gut schließenden Wägegläschen rasch in das vorher sorgfältig getrocknete und noch warme Zersetzungsgefäß fallen und stellten sodann durch Aufsetzen des Kautschukstopfens die Verbindung mit der vorher mit Wasser gefüllten Gasbürette her. Nach Senkung des Niveaurohres zur Erzeugung eines geringen Minusdruckes ist es angezeigt, um eine zu starke örtliche Erwärmung des Reaktionsgefäßes zu vermeiden, durch den Tropftrichter auf einmal mehrere Kubikzentimeter destillierten Wassers einzulassen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so füllt man sowohl das Zersetzungsgefäß als auch das Verbindungsrohr vollständig mit Wasser an. Das in der Gasbürette befindliche Gasgemenge oder ein aliquoter Teil desselben kann nun nach einer der

---

<sup>1</sup> Die Abwesenheit von freien Alkalimetallen vorausgesetzt.

üblichen gasanalytischen Methoden auf seinen Gehalt an Wasserstoff geprüft werden.

Noch rascher führt die einfache Titration des gebildeten Lithiumhydroxyds zum Ziele, vorausgesetzt, daß, was hier in der Regel der Fall ist, keine wesentlichen Mengen freier Alkalien zugegen sind.

### B. Die verwendeten Gase.

Der Stickstoff stammte von den Österreichischen Sauerstoffwerken in Wien; er wurde den Bomben mit Hilfe eines Reduzierventils unmittelbar entnommen. Zum Zwecke der Reinigung hatte der Gasstrom hintereinander zu passieren: feuchten weißen Phosphor in Stangen, Kalilauge, Chlorcalcium, 50 *cm* lange, glühende Rollen von Kupferdrahtnetz, Ätzkali und eine 80 *cm* lange Schicht von Phosphorsäureanhydrid.

Den Wasserstoff entwickelten wir aus chemisch reinem, arsenfreiem Zink in einem Kipp'schen Apparat mit Hilfe von verdünnter, mit Kupfervitriol versetzter Schwefelsäure und reinigten ihn mit Hilfe von Kalilauge, Kaliumpermanganatlösung, konzentrierter Schwefelsäure, einer 50 *cm* langen Schicht von glühendem Platinasbest, Ätzkali, Phosphorsäureanhydrid und einer 80 *cm* langen Schicht von blankem metallischem Natrium in Stücken.

Die Stickstoff-Wasserstoffgemische wurden im Gasometer hergestellt und über Ätzkali, konzentrierte Schwefelsäure, Natronkalk, Chlorcalcium, glühenden Platinasbest (50 *cm*), Ätzkali in Tropfenform (80 *cm*), Phosphorsäureanhydrid (80 *cm*) und metallisches Natrium (80 *cm*) geleitet.

Die benutzten Verbindungsrohre bestanden hauptsächlich aus gezogenem Kupfer oder aus Blei, seltener aus Glas. Wo Kautschukstopfen nicht zu umgehen waren, dichteten wir sie mit einem Überzug von präpariertem Wachs völlig ab.

Die Gasanalysen haben wir in einem Apparat ausgeführt, der in enger Anlehnung an Walter Hempel<sup>1</sup> für unsere besonderen Bedürfnisse konstruiert war. Der Wasserstoff wurde im Palladiumröhrchen verbrannt, der Sauerstoff mit metallischem

---

<sup>1</sup> Walter Hempel, Gasanalytische Methoden. 2. Aufl., Braunschweig 1890.

Kupfer und einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat<sup>1</sup> absorbiert.

## 2. Verhalten des Lithiums gegen Stickstoff.

Deslandres<sup>2</sup> hat beobachtet, daß metallisches Lithium schon in der Kälte Stickstoff absorbiert. Nach Guntz<sup>3</sup> geschieht dies nur dann, wenn der Stickstoff nicht ganz trocken ist; auch enthält nach diesem Autor das Reaktionsprodukt stets unangegriffenes Lithium.

Um die einschlägigen Verhältnisse kennen zu lernen, haben wir zunächst durch einen Vorversuch das tadellose Funktionieren unserer Trockenvorrichtungen festgestellt. Lithium ist gegen Wasser äußerst empfindlich und schon die Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit macht sich in Gestalt einer deutlichen Gewichtszunahme bemerkbar. 0·1738 g Lithium zeigten selbst nach mehrtägiger Einwirkung eines durch unsere Reinigungsapparate gegangenen Luftstroms keine Veränderung des Gewichts und Aussehens. Daraus folgt einmal, daß diese Apparate gut arbeiteten, dann aber auch, daß Lithium von trockener Luft bei Zimmertemperatur nicht angegriffen wird.

Wesentlich anders gestaltete sich das Bild, wenn an Stelle von Luft trockener Stickstoff auf metallisches Lithium einwirkte. Als über dasselbe Stück Metall, das bei dem Vorversuch Verwendung gefunden hatte, anstatt eines Luftstroms ein Stickstoffstrom geführt wurde, beobachteten wir schon nach kurzer Einwirkungsdauer eine beträchtliche Gewichtsvermehrung. Um die Möglichkeit eines Feuchtigkeitszutrittes gänzlich auszuschließen, nahmen wir die Wägungen in einem Wägerohr von der in Fig. 1 abgebildeten Form vor.

Der Schliff ist schwach eingefettet, zwei Metallspiralen sorgen für eine stetige Anpressung der Kappe an die Röhre.

Es wurde vorerst das Gewicht des mit trockenem Stickstoff gefüllten Rohres ermittelt, dann metallisches Lithium in Stücken rasch eingefüllt und hierauf die Kappe aufgesetzt.

---

<sup>1</sup> A. a. O., p. 126.

<sup>2</sup> Deslandres, *Compt. rend.*, 121, p. 886.

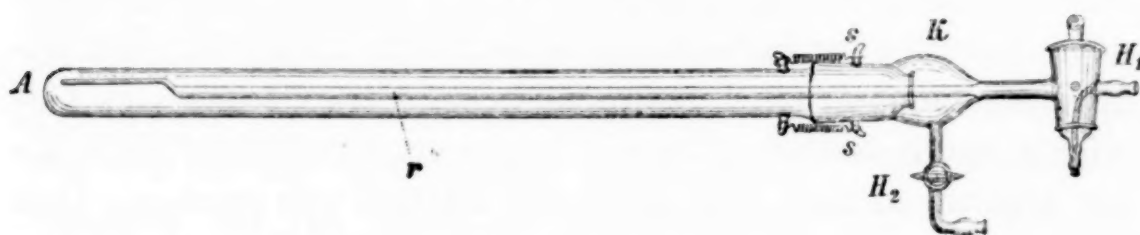
<sup>3</sup> Guntz, *Ebenda*, p. 946.



Wir erhielten folgende Zahlen:

Einwirkungsdauer in Stunden	Gewichtszunahme in Prozenten	Berechneter	Gefundener
		Gehalt an Stickstoff in Prozenten	
2	30·31	23·26	—
3	45·73	31·38	—
4½	62·32	38·40	—
20	66·25	39·86	39·53

während die berechnete Zunahme bei der Bildung von Nitrid theoretisch 67·14%, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 40·01% betragen würde. Aus diesen und aus vielen anderen, stets



A Röhre aus Jenaer Glas,  $L = 30\text{ cm}$ ,  $D = 13\text{ mm}$ .

K Glaskappe mit Zweiweghahn  $H_1$  für den Gaszutritt durch die Röhre  $r$  und Hahn  $H_2$  für den Gasaustritt.

S Glasschliff.

Fig. 1.

zu demselben Resultat führenden Versuchsreihen ergibt sich, daß metallisches Lithium im trockenen Stickstoffstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden glatt und vollständig in das Nitrid übergeht, eine ebenso einfache wie elegante Methode zur Darstellung dieser Verbindung.

Die Analyse des Nitrids bietet insofern Schwierigkeiten, als es stark hygroskopisch ist und daher mit feuchter Luft nicht in Berührung kommen darf, sollen nicht merkliche Stickstoffverluste (1 bis 3% und mehr) eintreten. Wir benützten aus diesem Grunde das oben erwähnte Reaktions- und Wägetrohr zugleich auch als Zersetzungsgefäß für die Bestimmung des Stickstoffes. Wenn das in diesem Gefäß eingeschlossene, vorher genau gewogene Metall quantitativ in Nitrid um-



gewandelt worden ist, wovon man sich leicht durch die Wägung überzeugen kann, befestigt man das Rohr in vertikaler Lage an einem Stativ, setzt bei  $H_2$  eine U-förmige Röhre, die in einen Kolben mit verdünnter Schwefelsäure eintaucht, und bei  $H_1$  einen Trichter an, durch den das für die Zersetzung des Nitrids dienende Wasser usw. eingelassen wird. Es ist notwendig, das Reaktionsgefäß gut zu kühlen und einige Kubikzentimeter Wasser auf einmal eintreten zu lassen, weil sich bei unvollständiger Benetzung des Nitrids die Erwärmung meist bis zum Erglühen steigert. Zum Schlusse wird zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks und Lithiumhydroxyds verdünnte Schwefelsäure im Überschuß hinzugefügt und durch Schütteln oder Neigen des Rohres für eine sichere Durchmischung seines Inhaltes gesorgt. Der mit dem Kolbeninhalt vereinigte Rohrinhalt dient zur Bestimmung des Stickstoffes durch Destillation mit Natronlauge.

0.2405 g  $\text{Li}_3\text{N}$  gaben derart behandelt 0.0956 g N, entsprechend 39.75% N (theor. 40.01% N).

Die Überführung des Lithiums in Nitrid in der Kälte gelingt fast immer; in zwei Fällen jedoch trat, ohne daß die Versuchsbedingungen geändert worden wären, die Reaktion nicht oder nur höchst unvollkommen ein. Erst als wir an Stelle des verwendeten Porzellanschiffchens ein Kupferschiffchen setzten, nahm sie den gewohnten Verlauf. Der Versuch, die Störung durch die Einführung geringer Feuchtigkeitsmengen zu beheben, was die Beobachtungen von Guntz<sup>1</sup> angezeigt erscheinen ließen, mißlang. Eine Erklärung für dieses Verhalten vermögen wir nicht zu geben.

Die Zerkleinerung des Lithiums ist überflüssig; die Nitridbildung vollzieht sich ohne weiteres Zutun von der Oberfläche aus durch die ganze Masse hindurch. Das auf diesem Wege gebildete Nitrid hat die ursprüngliche Form der Metallstücke, ist außen tiefgrau bis fast schwarz, an den Bruchflächen aber bräunlichgrau gefärbt und liefert ein dunkelrostbraunes Pulver. Trockener Wasserstoff und trockene Luft verändern es bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wohl aber zersetzt es sich

<sup>1</sup> A. a. O.

unter der Einwirkung dieser Gase in feuchtem Zustand rasch. Das Nitrid hat die schon bei den ersten Versuchen wahrgenommene Eigenschaft, unter gewissen Umständen Gase zu absorbieren. Bringt man ein Stück des frisch bereiteten Präparates in ein Wägegläschen mit eingeriebenem Glasstopfen, so läßt sich das Gläschen schon nach kurzer Zeit nicht oder nur mehr schwierig öffnen; ein Teil der im Röhrchen enthalten gewesenen Luft ist verschwunden. Die Neigung, Gase zu okkludieren nimmt aber rasch ab. Das einmal »gesättigte« Nitrid zeigt keinerlei Absorptionsvermögen. Über die Menge und Natur der absorbierten Gase gab ein Lösungsversuch Aufschluß, bei dem sich herausstellte, daß außer 0·03% Wasserstoff (von Spuren unveränderten Lithiums herrührend), 0·09% Sauerstoff und 1·08% Stickstoff in gasförmigem Zustand abgeschieden wurden. Es findet somit eine Absorption von Sauerstoff und Stickstoff statt, wobei jedoch mehr Stickstoff als Sauerstoff aufgenommen wird und der Sauerstoff eine wesentliche Voraussetzung für die Absorption des Stickstoffes zu bilden scheint. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten sei gleich hier noch einer anderen Erscheinung, vermutlich verwandten Ursprunges gedacht.

Angesichts der außerordentlich großen Affinität des Stickstoffes zum Lithium ist es im höchsten Grade überraschend, daß ein Gemenge des Stickstoffes mit Sauerstoff, wie es die atmosphärische Luft darstellt, auf das Lithium auch nach mehrtägiger Einwirkungsdauer nicht reagiert. Wir änderten den Versuch dahin ab, daß wir durch Überleiten von Stickstoff über 0·1376 g Lithium bis zu einer 13·88prozentigen Gewichtszunahme, entsprechend einem Gehalt von 12·19% Stickstoff, die Nitridbildung einleiteten und nun über dieses Lithium und Lithiumnitridgemenge trockene Luft streichen ließen. Anfangs fand dabei allerdings eine beträchtliche Gewichtszunahme, also Nitridbildung, statt; sie ließ jedoch nach kurzer Zeit nach, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Dauer des Überleitens	Zunahme in Prozenten
10 Minuten	23·76
20    »	2·91

<u>Dauer des Überleitens</u>	<u>Zunahme in Prozenten</u>
30 Minuten	0·51
50 „	0·22
1 Stunde 50 Min.	0·29
20 Stunden	0·44.

Durch abwechselndes Überleiten von reinem Stickstoff und trockener Luft gelangt man zu einem Körper, dessen Stickstoffgehalt sich aus der Zunahme von 71·08% mit 41·55% also um ungefähr 1·5% höher als der theoretische Wert berechnet. Die Analyse der beim Zersetzen dieses Körpers mit Wasser hinterbliebenen Gase ergab:

0·1393 g  $\text{Li}_3\text{N}$  entwickelten 3·4  $\text{cm}^3$  Gas, und zwar ein Gemisch von 0·2  $\text{cm}^3$  Sauerstoff, 1·2  $\text{cm}^3$  Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff, und 2·00  $\text{cm}^3$  Stickstoff. Das Gewicht des absorbierten Gases, bestehend aus Luft und Stickstoff, beträgt demnach 1·2%, woraus sich, wenn man auch noch die Spuren von Feuchtigkeit in Betracht zieht, deren Hinzutreten beim Abwägen der hygroskopischen Substanz selbst bei größter Vorsicht nicht zu vermeiden ist, die den theoretischen Wert von 67·14% überschreitende Zunahme erklärt.

Diese Vorgänge verdienen noch näher studiert zu werden.

Es war weiters interessant, das Verhalten des Lithiums zu Stickstoff-Sauerstoffgemengen kennen zu lernen, in denen der Stickstoffgehalt den Sauerstoffgehalt bedeutend überwiegt. Wir verwendeten Gasgemenge mit einem Gehalt von 13·82 und 7·34 Volumprozent Sauerstoff, konnten aber in keinem Falle eine nennenswerte Gewichtszunahme feststellen.

Ebenso verhalten sich Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff. Sauerstoff und Wasserstoff heben sonach, wenn sie in einigermaßen bedeutenden Mengen zugegen sind, die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffes gegen Lithium in der Kälte auf.

Wesentlich anders verläuft die Nitridbildung in der Wärme. Wir bedienten uns dabei mit Vorteil eines 30  $\text{cm}$  langen Heraeus'schen Röhrenofens von 50  $\text{mm}$  lichter Weite. Das Lithium befand sich in einem Eisenschiffchen, gefertigt durch entsprechendes Zusammenbiegen eines dünnen, von Merck



bezogenen Bleches aus chemisch reinem Eisen. Dieses Eisenschiffchen kam beim Versuch in die Mitte eines mit Nickel oder Eisenblech ausgekleideten 60 *cm* langen Rohres aus Berliner Hartporzellan von 20 *mm* innerer Lichte, das beiderseits 15 *cm* weit aus dem Ofen ragte. An die beiden Enden waren Glaskappen, die in eine mit Glashahn versehene Glasröhre ausliefen, aufgeschliffen; Spiralfedern sicherten im Verein mit etwas Fett den gasdichten Abschluß nach außen. An der die Gaszuführung vermittelnden Glaskappe befand sich ein Zweiweghahn, um die Luft und die letzten Reste des Luftsauerstoffes bei gleichzeitigem Erwärmen des mit der Substanz beschickten Rohres mittels einer Pumpe sicher entfernen zu können. Die Temperatur wurde an einem Pyrometer nach Le Chatelier abgelesen. Die Rohrenden waren zur Kühlung mit dünnen, von kaltem Wasser durchflossenen Bleiröhren umwickelt. Vor jeder Versuchsreihe wurde das mit Kupfer-, Nickel- oder Eisenblech ausgekleidete Porzellanrohr im entsprechenden Gasstrom ausgeglüht, dann auf 100 bis 200° C. erkalten gelassen, rasch mit der im geeigneten Metallschiffchen befindlichen Substanz beschickt, nach Herstellung eines sicher gasdichten Abschlusses aller Verbindungen drei- oder viermal evakuiert und schließlich wieder mit Gas gefüllt. Man hatte dann die Gewißheit, daß aller Sauerstoff, einschließlich des an den Gefäßwänden haftenden und des von der Substanz eventuell absorbierten, entfernt würde.

Beim Erhitzen von Lithium in Stickstoffstrom tritt bei 450 bis 460° C. eine äußerst lebhafte Reaktion ein. Das geschmolzene Metall erglüht, die Temperatur steigt beträchtlich, wobei eine teilweise Verdampfung des Lithiums und, damit Hand in Hand gehend, eine stellenweise Zerstörung des Reaktionsgefäßes nicht zu vermeiden ist. Am besten widersteht noch chemisch reines Eisen. Das schließlich erhaltene Reaktionsprodukt stellt eine schwammig aufgeblasene Masse dar, die oberflächlich schwarz bis stahlgrau gefärbt oder in allen Farben des Regenbogens angelaufen und manchmal stellenweise mit äußerst feinen, nadelförmigen Krystallen bedeckt ist. Beim Zerschlagen der Stücke nimmt man wahr, daß von einer kompakten krystallinen Rinde umschlossene Krystalldrusen vorliegen,



und zwar herrschen tafelförmige Formen vor. Unter dem Mikroskop lassen sich Krystallnadeln erkennen, die lokal die Innenseite mit einem braunen, zarten Filz überziehen. Nach dem groben Pulvern bemerkt man, daß ein Teil der Krystalle rubinrot durchscheinend und im auffallenden Lichte grünlich metallisch glänzend, der andere, der Menge nach überwiegende Teil, jedoch schwarz und völlig undurchsichtig ist. Diese letztgenannten Krystalle sind reich an Eisen, das sich nach dem Auflösen in Wasser als Eisenhydroxydul abscheidet. Vereinzelt finden sich auch kleine, mikroskopisch ebenfalls als Krystallanhäufungen erkennbare, scharlachrote Punkte, deren Entstehung und Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Das in der Wärme erzeugte Lithiumnitrid unterscheidet sich von dem in der Kälte gewonnenen durch seine bedeutend dichtere Struktur. In dieser Form hat es seine Hygroskopizität teilweise und die Fähigkeit, in der Kälte Gase zu absorbieren, vollständig eingebüßt.

Das auf kaltem Wege erzeugte amorphe Nitrid schmilzt beim Erhitzen im Stickstoffstrom zwischen 840 und 845° C. ohne nennenswerte Gewichtsveränderung. Die Oberfläche nimmt eine metallisch glänzende Beschaffenheit an; die charakteristischen Anlauffarben und die feinen braunen Krystallnadeln treten auf. Die Umwandlung in die krystallisierte Form vollzieht sich somit glatt.

Daß es sich trotz geringer Unterschiede im Verhalten, den hauptsächlichsten werden wir noch kennen lernen, in allen Fällen um ein und dasselbe Nitrid handelt, geht aus der Analyse hervor, die hier weit leichter auszuführen ist als bei der hygroskopischen amorphen Form:

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Theorie</u>
Li .....	60·00	59·99
N .....	40·00	40·01

Das schmelzende Nitrid greift Eisen, Nickel, Kupfer, Platin usw., dann Porzellan und andere Silikate energisch an; schon bei 870° C. durchlöchert es alle Geräte. Magnesiarohre und -schiffchen saugen es nicht nur wie ein Schwamm auf, sondern

sind dafür sogar direkt durchlässig, so daß sie wie Filter wirken. Es ist unter diesen Umständen klar, daß man, wenn immer möglich, der Bereitung auf kaltem Wege den Vorzug geben wird.

### 3. Das Verhalten des Lithiumnitrids gegen Wasserstoff.

Wenn man das amorphe Lithiumnitrid in einem geeigneten Ofen — wir bedienten uns des elektrischen Ofens — in dem in Fig. 1 abgebildeten Wägerohr unter Überleiten eines Stroms von trockenem Wasserstoff vorsichtig erwärmt, so bemerkt man bei  $160^{\circ}\text{C}$ . den Beginn einer deutlichen Absorption, die bei  $183^{\circ}\text{C}$ . sehr lebhaft wird. Die günstigste Temperatur für die Absorption liegt zwischen  $220$  und  $250^{\circ}\text{C}$ . Unterbricht man nach erfolgter Sättigung bei dieser Temperatur die Erhitzung, so zeigt sich, daß das braune Nitrid unter starker Volumszunahme in eine oberflächlich schmutzige, innen schneeweiße, lockere und an den Bruchflächen rauhe Substanz verwandelt wurde, deren Gewicht um etwa  $11\%$  größer ist als das des Lithiumnitrids. Wir gingen von metallischem Lithium aus, stellten im Wägerohr durch Überleiten von Stickstoff in der Kälte das Nitrid dar, von dessen Bildung wir uns durch Wägung des Rohres leicht überzeugen konnten und ließen darauf Wasserstoff einwirken.

Nachstehend seien die durch direkte Wägung erhaltenen Gewichtszunahmen angeführt:

	I	II
Gewicht des Lithiums . . .	$0.1808\text{ g}$	$0.1781\text{ g}$
Zunahme im N-Strom . . .	$0.1182\text{ g}$	$0.1182\text{ g}$
Zunahme im H-Strom . . .	$0.0334\text{ g}$	$0.0319\text{ g}$

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

	I	II	Theorie für $\text{Li}_3\text{NH}_4$
Li . . . . .	54.39	54.26	53.80
N . . . . .	35.56	36.01	35.88
H . . . . .	10.05	9.73	10.32
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Die im Wägerohr durch Zersetzung mit Wasser ausgeführte Stickstoff- und Wasserbestimmung der Substanz I lieferte:

34·95% N und 10·48% H.

Die ausgeführte Analyse und die konstatierten Gewichtszunahmen sprechen für die Formel  $\text{Li}_3\text{NH}_4$ , also, wie wir den Körper der Kürze halber nennen wollen, für ein Trilithiumammonium. Die neue Verbindung ist äußerst hygroskopisch und entwickelt in Berührung mit Wasser Wasserstoff und Ammoniak:  $\text{Li}_3\text{NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2$ . Beim Zerreiben in der Reibschale glimmen gelegentlich vereinzelte Partikelchen auf.

Steigert man bei der Erwärmung des Nitrids im Wasserstoffstrom die Temperatur über 340° C. oder erhitzt man Trilithiumammonium auf diese Temperatur, so tritt lebhaftere Wasserstoffabspaltung ein, die sich beim Abkühlen auf 320° C. wieder in Absorption verwandelt, ein Vorgang, der beliebig oft wiederholt werden kann. Wenn jedoch die Temperatur 480° C., und wäre es auch nur für kurze Zeit, erreicht oder überschritten hat, so findet weder beim Abkühlen Absorption, noch beim Wiedererwärmen Abspaltung statt.

Um das Umwandlungsprodukt des Trilithiumammoniums beim Erwärmen rein darzustellen, wurde nach beendiger Abspaltung des Wasserstoffes das Rohr evakuiert und erst dann erkalten gelassen, so daß keine Wiederaufnahme von Wasserstoff stattfinden konnte. Da eine Stickstoffabspaltung nicht erfolgt, wie wir uns durch mehrfache, im Verlauf des Prozesses durchgeführte Analysen der austretenden Gase überzeugen konnten, so gab uns die durch Wägung ermittelte Gewichtsabnahme die Menge des abgespaltenen Wasserstoffes; aus 0·3154 g  $\text{Li}_3\text{N}$  erhielten wir 0·3458 g  $\text{Li}_3\text{NH}_4$ . Nach dem Erhitzen auf 500° C. bis zum Aufhören der Wasserstoffabspaltung stellten wir eine Gewichtsabnahme von 0·0112 g fest. Die hinterbliebene Substanz besitzt demnach einen Gehalt von  $0·0304 - 0·0112 = 0·0192$  g, d. i. 5·74% Wasserstoff. In einem anderen Falle verloren 0·3399 g  $\text{Li}_3\text{NH}_4$  0·0169 g H, es verblieb eine Verbindung mit 0·0174 g, d. i. 5·38% H. Da sich



der Gehalt an Stickstoff wie an Lithium gleich geblieben ist, so berechnet sich folgende Zusammensetzung:

In 100 Teilen:

	I	II	Theorie für $\text{Li}_3\text{NH}_2$
Li .....	94.28 {	57.02	56.77
N .....		37.62	37.83
H .....		5.33	5.40
	100.00	100.00	100.00

Die vorgenommenen Analysen bestätigten die Richtigkeit der durch Wägung erhaltenen Zahlen. Wir beschränkten uns in diesem Falle auf die analytische Bestimmung des Stickstoff-Wasserstoffverhältnisses.

Es entsteht somit durch Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff die neue Verbindung  $\text{Li}_3\text{NH}_2$ , das Trilithiumamid, das wir bereits bei den Vorversuchen in Händen gehabt haben, jedoch in unreinem Zustand, und zwar in Mischung mit einem lichtempfindlichen Körper, den wir demnächst beschreiben werden. Das reine Trilithiumamid ist ein weißes, nicht lichtempfindliches, hygroskopisches Pulver, das in Berührung mit Wasser Wasserstoff und Ammoniak abspaltet:  $\text{Li}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ . Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 600 bis 800° C. geht das  $\text{Li}_3\text{NH}_2$  unter Schmelzen über das Lithiumimid offenbar in das Lithiumhydrid über. Im Stickstoffstrom bis 400° C. erhitzt, zeigt sich im Gegensatz zu den Versuchen mit Wasserstoff, keine scharfbegrenzte Wasserstoffabspaltung. Der Prozeß verläuft langsam unter konstanter Wasserstoffabgabe.

Aus dem krystallisierten Lithiumnitrid gelingt die Darstellung von  $\text{Li}_3\text{NH}_4$  ebensowenig wie aus einem amorphen Lithiumnitrid, das nach seiner Bereitung im Stickstoffstrom auf 700° C. erhitzt und dann wieder abkühlen gelassen wurde. Die Absorption des Wasserstoffes beginnt erst bei 440° C., beim Erwärmen auf höhere Temperaturen wird sie zusehends deutlicher. Es entsteht, wie die Gewichtszunahme von 5.40% (Theorie 5.76%) zeigt und die Analyse bestätigt, sofort das Trilithiumamid. Bei der Temperatur von 600° C., bei der die lebhafteste Wasserstoffabsorption vor sich geht, ist das  $\text{Li}_3\text{NH}_2$  bereits zu einer leicht flüssigen Masse geschmolzen, die das



Bestreben zeigt, über die Gefäßwände des Kupferschiffchens, Eisen wird sehr angegriffen, emporzusteigen. Um keine Verluste an Substanz zu erleiden, verwendeten wir zwei bis drei ineinander gestellte Kupferschiffchen, die in einem Eisenschiffchen ruhten. Das Trilithiumamid greift das Kupfer zwar nicht an, durchdringt es aber wie einen porösen Körper. Um eine Analyse auszuführen, mußten wir den am Kupferblech anhaftenden Überzug von Trilithiumamid durch Hin- und Herbiegen des Bleches von diesem loslösen. Es ist klar, daß dabei der Zutritt von Feuchtigkeit nicht völlig auszuschließen war; wir beschränkten uns daher auf die Konstatierung des Stickstoff-Wasserstoffverhältnisses im erhaltenen Produkte. Wir fanden in einem Falle 31·05% N und 4·48% H, entsprechend einem Verhältnisse von 1 N zu 2·04 H, bei einem zweiten Versuche 36·08% N und 5·01% H, entsprechend einem Verhältnisse von 1 N zu 1·95 H.

---

Die Hauptergebnisse der im vorstehenden beschriebenen Versuche lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

1. Metallisches Lithium verwandelt sich bei der Einwirkung von trockenem, reinem Stickstoff in der Kälte innerhalb einiger Stunden glatt in amorphes Lithiumnitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ .

2. Die Gegenwart schon verhältnismäßig geringer Mengen von Sauerstoff oder Wasserstoff hebt die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffes gegen das metallische Lithium völlig auf.

3. Im Wasserstoffstrom auf 220 bis 250° C. erwärmt, bildet sich aus dem amorphen Nitrid durch Addition von Wasserstoff eine neue Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Li}_3\text{NH}_4$ , Trilithiumammonium, entspricht.

4. Erwärmt man diesen Körper im Wasserstoffstrom über 340° C., so wird ein Teil des Wasserstoffes abgespalten. Beim Abkühlen tritt wieder Addition ein. Erhöht man die Temperatur auf 480° C., so entsteht das bisher unbekannte reine  $\text{Li}_3\text{NH}_2$ , Trilithiumamid.

5. Das Trilithiumamid bildet sich auch unmittelbar, allerdings wegen der hohen Reaktionstemperatur nur in geschmolzenem Zustand, wenn auf krystallisiertes Lithiumnitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ ,

das durch Erhitzen von Lithium im Stickstoffstrom auf  $460^{\circ}\text{C}$ .  
bereitet werden kann, Wasserstoff einwirkt.

Was die Konstitution der im vorstehenden beschriebenen  
Körper betrifft, läßt sie sich mit den älteren Anschauungen  
über die Valenz der Elemente schlechterdings nicht in Einklang  
bringen, ein Gegenstand, auf den wir nach völligem Abschluß  
unserer Studien zurückzukommen beabsichtigen.

---

In der nächstfolgenden Mitteilung werden wir die Bildung  
und die Eigenschaften des Lithiumimids und das Verhalten  
des Lithiumhydrids gegen verschiedene Gase und Gasgemenge  
besprechen.

---

# Über Abkömmlinge des Aldols und Crotonaldehyds

von

**Rud. Wegscheider**, w. M. k. Akad., und **Ernst Späth**.

Aus dem ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Gelegentlich der vor kurzem mitgeteilten Versuche über die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde<sup>1</sup> wurde auch die Acetylierung des Aldols untersucht. Da die Versuche zunächst kein eindeutiges Ergebnis lieferten, wurden sie vorerst nicht veröffentlicht. Schon Wurtz<sup>2</sup> hat Aldol acetyliert, aber, wie sich aus dem folgenden ergeben wird, seine Versuche nicht richtig gedeutet.

Es hat sich herausgestellt, daß die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid sehr verwickelt verläuft, indem neben der Acetylierung auch Aufspaltung des Aldols (zu Äthylidendiacetat), Wasserabspaltung und Kondensationen eintreten.

---

<sup>1</sup> Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 825 (1909). Die dort gegebenen Literaturnachweise sind durch folgendes zu ergänzen:

Delacre hat gezeigt (Bull. Ac. roy. de Belgique [3], 20, 294 (1894), daß einige Anlagerungsprodukte von Acetylchlorid an Aldehyde mit Eisessig Diacetate geben.

Ein Enolester eines Aldehyds, und zwar der Benzoyl-*enol*-Ester des Önanthols, ist schon vor Semmler von Lees (Chem. Zentr. 1903, I, 71) dargestellt worden (nebst verschiedenen Enolestern von Ketonen), worauf Herr Ostrogovich den einen von uns freundlich aufmerksam machte.

Nach Einreichung unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von Blanksmä (Chem. Weekblad, 6, 899), in der die Darstellung einiger aromatischer Aldehyddiacetate mittelst Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erwähnt wird.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. [2], 5, 459 (1872).

In auffallendem Gegensatz zu dem Verhalten des gewöhnlichen Aldols steht das des Acetpropionaldols, aus welchem Schmalzhofer<sup>1</sup> mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in ziemlich guter Ausbeute das Monoacetat erhalten hatte. Daß hier kein Triacetat gebildet wurde, steht vielleicht damit im Zusammenhang, daß die Acetylierung der Aldehydgruppe möglicherweise einer sterischen Hinderung unterliegt.<sup>2</sup> Bemerkenswert ist aber auch, daß Kondensationsreaktionen nur in geringem Umfang eingetreten zu sein scheinen.

Die **Acetylierung** des Aldols führt zum Monoacetat  $\text{CH}_3\text{—CH(OCOCH}_3\text{)—CH}_2\text{—CHO}$  und zum Triacetat  $\text{CH}_3\text{—CH(OCOCH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(OCOCH}_3\text{)}_2$ . Ein Diacetat konnte ebensowenig erhalten werden wie beim Salicylaldehyd.<sup>3</sup> Auch das Auftreten eines Acetylaldol-*enol*-acetats  $\text{CH}_3\text{—CH(OCOCH}_3\text{)—CH=CH(OCOCH}_3\text{)}$  wurde nicht beobachtet. Doch soll nicht behauptet werden, daß es nicht in den kleineren Zwischenfraktionen enthalten gewesen sein könnte.

Das *Aldolmonoacetat* siedet unter 18 mm Druck bei 87 bis 89°. Es wurde nur bei gelinder Acetylierung, nämlich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Gegenwart eines indifferenten organischen Lösungsmittels (Benzol, Chloroform) oder mit Eisessig und Schwefelsäure, und nie in guter Ausbeute erhalten. Am besten war die Ausbeute noch beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in benzolischer Lösung; sie betrug aber auch in diesem Falle nur ungefähr 15% der theoretischen. Es ist übrigens möglich, daß beim Arbeiten in größerem Maßstab sich diese und andere im folgenden erwähnte Ausbeuten günstiger gestalten würden. Unter den Umständen, wo die Acetylierung beim Monoacetat stehen bleibt, tritt überwiegend Kondensation ein. Der von Wurtz als Aldolmonoacetat betrachtete Körper ist wahrscheinlich Crotonaldehyddiacetat gewesen.

Das *Aldoltriacetat* erhält man bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, und zwar am besten bei energischer Einwirkung (in Siedhitze). Eine 12·5% der theoretischen übersteigende Ausbeute an reinem Produkt wurde nicht erzielt. Allzu energische Acetylierung begünstigt zu sehr die Aufspaltung zu Äthylidendiacetat, gelindere Acetylierung

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 21, 677 (1900).

<sup>2</sup> Vergl. Späth, Mon. f. Chem., 31, 191 (1910).

<sup>3</sup> Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 851 (1909).



erhöht die Ausbeute an Kondensationsprodukten. Zwar kann die Ausbeute an Triacetat dann unter Umständen bis 24% der theoretischen steigen; aber es entsteht daneben der im folgenden als Dialdandiacetat bezeichnete Körper, welcher vom Aldol-triacetat durch Destillation kaum getrennt werden kann. Solche Gemische von Aldoltriacetat und Dialdandiacetat entstehen auch bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein oder mit Natriumacetat. Sie bilden wahrscheinlich den Körper, den Wurtz als Crotonaldehyddiacetat angesehen hat.

Die **Aufspaltung** des Aldols unter gleichzeitiger Acetylierung führt zum Äthylidendiacetat. Dieses bildet sich als Nebenprodukt in wechselnden Mengen bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, am reichlichsten in der Hitze und bei großem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Unter letzteren Umständen gelang es, Äthylidendiacetat und Aldoltriacetat in gleichen Mengen zu erhalten.

Die **Wasserabspaltung** unter Bildung von Crotonaldehyddiacetat wird die Hauptreaktion bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein oder bei Gegenwart von Natriumacetat. Offenbar tritt sie infolge der wasserentziehenden Wirkung des Essigsäureanhydrids ein, wenn nicht durch einen geeigneten Katalysator bewirkt wird, daß das alkoholische Hydroxyl des Aldols rasch verestert und dadurch die Herstellung der Doppelbindung erschwert wird.

Die Einwirkung von Acetylchlorid gibt ebenfalls einen Abkömmling des Crotonaldehyds, und zwar lagert sich das Acetylchlorid in bekannter Weise an die Aldehydgruppe an.

Von **Kondensationsprodukten** wurden erhalten das Diacetat des Körpers  $C_8H_{14}O_3$  (2 Mole Aldol— $H_2O$ ), eine Fraktion, welche wahrscheinlich die Monoacetate der Körper  $C_8H_{14}O_3$  und  $C_8H_{16}O_4$  enthielt, das Diacetat des Körpers  $C_{12}H_{20}O_4$  (3 Mole Aldol— $2 H_2O$ ) und das Monoacetat des Körpers  $C_{16}H_{28}O_6$  (4 Mole Aldol— $2 H_2O$ ).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ein Kondensationsprodukt des Aldols von der Formel  $C_{16}H_{26}O_5$  ist von Raper (Journ. chem. soc., Transactions, 91, 1834 [1907]) erhalten worden. Versuche über Kondensation des Aldols, bei denen die Kondensationsprodukte nicht näher untersucht wurden, hat McLeod ausgeführt (Am. chem. J. 37, 32 [1907]).

Das Diacetat des Körpers  $C_8H_{14}O_3$  wird im folgenden als *Dialdandiacetat* bezeichnet, da Wurtz den bei der Einwirkung von Säuren auf Aldol entstehenden Körper  $C_8H_{14}O_3$  Dialdan genannt hat. Daß der hier als Dialdandiacetat bezeichnete Stoff das Diacetat des Wurtz'schen Dialdans ist, ist übrigens nicht durch Überführung des einen Körpers in den andern direkt bewiesen worden.

Dialdandiacetat entsteht bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig und Schwefelsäure, und zwar insbesondere, wenn die acetylierende Einwirkung nicht besonders kräftig ist, also z. B. in benzolischer Lösung oder bei Anwendung von wenig Schwefelsäure und guter Kühlung. In Chloroformlösung tritt seine Bildung gegen die des Gemisches der Monoacetate von  $C_8H_{14}O_3$  und  $C_8H_{16}O_4$  zurück, bei der Acetylierung mit Eisessig gegen die Bildung höherer Kondensationsprodukte.

Die Siedepunkte der Dialdandiacetate verschiedener Herkunft wurden nicht ganz gleich gefunden. Produkte, die bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ohne Verdünnungsmittel entstanden, sotten bei 152 bis 154° (12mm). Dagegen sotten Dialdandiacetate, die mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in benzolischer oder Chloroformlösung oder mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten worden waren, unter 13mm Druck bei 144 bis 147°, unter 18mm Druck bei 150 bis 153°. Ob diese Differenzen auf Verunreinigungen beruhen, oder ob zwei Dialdandiacetate existieren, soll dahingestellt bleiben.

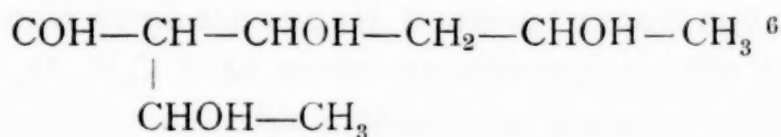
Das *Diacetat des Körpers*  $C_{12}H_{20}O_4$  wurde bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure unter Kühlung beobachtet. Auch bei der Acetylierung mit Eisessig und Schwefelsäure wurde ein Stoff von ähnlichem Siedepunkt beobachtet, der aber nicht näher untersucht wurde.

Das *Monoacetat des Stoffes*  $C_{16}H_{28}O_6$  endlich tritt bei der Acetylierung mit Eisessig und Schwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Menge auf.

Im ganzen kann man sagen, daß die Menge und das Molekelgewicht der Kondensationsprodukte um so größer sind, je ungünstiger die Bedingungen für die Acetylierung sind.

Über die **Konstitution der Kondensationsprodukte** kann man nur Vermutungen äußern. Wurtz<sup>1</sup> hat zuerst angenommen, daß bei der Dialdanbildung die Wasserabspaltung an den alkoholischen Hydroxylen unter Bildung eines ätherartigen Körpers eintrete. Später aber<sup>2</sup> ist er zu der Auffassung gekommen, daß zur Wasserabspaltung der Sauerstoff einer Aldehydgruppe und zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe der zweiten Molekel verwendet werden.<sup>3</sup> Michael<sup>4</sup> hat dann darauf hingewiesen, daß die Konstitutionsformel des Dialdans entsprechend der Regel abgeändert werden sollte, daß die  $\alpha$ -Wasserstoffe besonders leicht angreifbar sind. Zu dieser Ansicht wird man auch geführt, wenn man annimmt, daß die Bildung des Dialdans in einer Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung besteht. Daß eine Aldolkondensation eintritt, ist wahrscheinlich, da das Dialdan sich bei Gegenwart von Säuren bildet und Säuren die Aldolkondensation hervorrufen können. Nun erfolgt die Aldolkondensation in den beststudierten Fällen durch Wechselwirkung zwischen der Aldehydgruppe der einen Molekel und einem Wasserstoffatom an dem zur Aldehydgruppe der zweiten Molekel  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom.<sup>5</sup>

Das Wurtz'sche Dialdan könnte hiernach ein Anhydrid des Äthyl, 2-hexanaltriols-2<sup>1</sup>, 3, 5 (ein Trioxy- $\alpha$ -äthylkapronaldehyd) sein:



<sup>1</sup> J. prakt. Chem. [2], 5, 463 (1872).

<sup>2</sup> Jahresb. f. Chem., 1876, 484; vergl. auch ebendort, 1880, 524; 1881, 515; 1883, 956.

<sup>3</sup> Diese Formel wurde auch in das Handbuch von Beilstein (3. Aufl., I, 964) aufgenommen, obwohl Wurtz später dem durch Reduktion der Aldehydgruppe aus dem Dialdan entstehenden Dialdanalkohol (Jahresb. f. Chem., 1881, 515) nicht die Formel mit Doppelbindung, sondern die eines  $\beta$ -Oxyds zuschrieb. Über Isodialdan (Tetraldan) vergl. Lobry de Bruyn und Bijl, Rec. trav. chim., 19, 173 (1900).

<sup>4</sup> J. prakt. Chem. [2], 35, 94, Anm. 2 (1887).

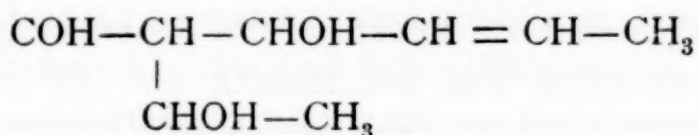
<sup>5</sup> Lieben und Zeisel, Mon. f. Chem., 4, 11 (1883); Lieben, ebendort, 22, 289 (1901).

<sup>6</sup> Vergl. aber Raper, J. chem. soc., 91, 1833 (1907).



Ob die Wasserabspaltung unter Bildung einer Doppelbindung oder eines Oxyds (welches dann wahrscheinlich nicht ein  $\beta$ -, sondern ein  $\delta$ -Oxyd wäre) erfolgt, läßt sich nicht sagen.<sup>1</sup>

Für das hier beschriebene Dialdandiacetat kann jedenfalls angenommen werden, daß es kein Oxyd ist. Da die alkoholischen Hydroxyle im allgemeinen leichter acetyliert werden als die Aldehydgruppe, sollte ein oxydartiges Dialdan entweder eine oder drei Acetylgruppen aufnehmen, aber nicht zwei. Dagegen kann ein Dialdan mit Doppelbindung (etwa das Äthyl-2-hexenaldiol



wobei die Lage der Doppelbindung willkürlich gewählt ist) zwei oder vier Acetylene aufnehmen. Daß nur zwei Acetylgruppen aufgenommen werden, ist nicht befremdlich, da das Dialdandiacetat besonders reichlich unter Bedingungen entsteht, wo noch das Monoacetat des Aldols isoliert werden kann. Es ist immerhin nicht unwahrscheinlich, daß das hier beschriebene Dialdandiacetat sich vom Wurtz'schen Dialdan ableitet.

Die Ansicht, daß das Dialdan und überhaupt die unter dem Einfluß von Säuren entstehenden Kondensationsprodukte des Aldols nach der Lieben'schen Regel gebildet werden, wird durch die Arbeit von Raper<sup>2</sup> gestützt. Raper hat durch Kondensation des Aldols mit Kaliumcarbonat einen Stoff  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , also von der Zusammensetzung des Dialdans erhalten, von dem er wahrscheinlich machen konnte, daß er keine Doppelbindung enthalte und in *n*-Oktylsäure überführbar sei. Nun ist aber der Raper'sche Stoff vom Dialdan wahrscheinlich verschieden. Denn er wurde nicht krystallisiert erhalten, ließ sich selbst unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren und scheint in Wasser leicht löslich zu sein, während Dialdan bei 130° schmilzt, im Vakuum destillierbar und in kaltem Wasser wenig löslich ist.

<sup>1</sup> Lobry de Bruyn und Bijl (Rec. trav. chim., 19, 173 [1900]), sagen, Wurtz habe im Dialdan zwei alkoholische Hydroxyle und eine ungesättigte Bindung nachgewiesen. Wir haben einen solchen Nachweis in der uns zugänglichen Literatur nicht finden können.

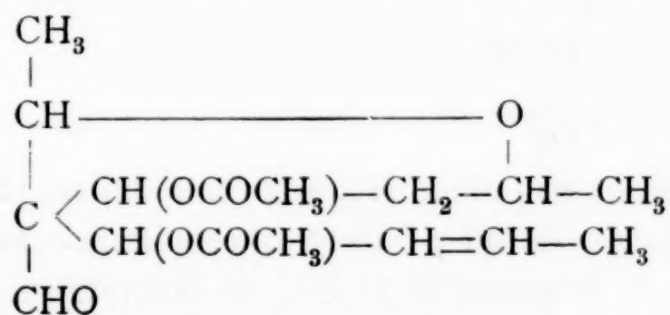
<sup>2</sup> J. chem. soc. (Transactions), 91, 1833 (1907).



Nimmt man im Dialdan eine gerade Kette an, so müßte die Verschiedenheit vom Raper'schen Körper entweder darauf beruhen, daß das Dialdan eine Doppelbindung enthält (wogegen der Umstand spricht, daß der Dialdanalkohol  $C_8H_{16}O_3$  nur zwei Acetylene aufnimmt und daher einen Sauerstoff in ätherartiger Bindung haben muß) oder daß es sich durch die Stellung des Oxydringes unterscheidet; letztere Annahme würde erfordern, daß einer der beiden Körper ein  $\beta$ -Oxyd sei, was wenig wahrscheinlich ist. Somit ist die Vermutung durchaus zulässig, daß Dialdan sich nach der Lieben'schen Regel bildet und allgemeiner die Kondensation des Aldols unter dem Einfluß von Säuren nach der genannten Regel erfolgt. Auf dieser Voraussetzung<sup>1</sup> beruhen die im folgenden aufgestellten Formeln.

Das Gemisch der Monoacetate von  $C_8H_{14}O_3$  und  $C_8H_{16}O_4$ , welches bei der Acetylierung in Chloroform erhalten wurde, könnte wohl die Monoacetate des Dialdans und des zugehörigen Trioxyoktylaldehyds, z. B. des  $\beta\beta^1\delta$ -Trioxy- $\alpha$ -Äthylkapronaldehyds (Methylal, 3-Heptantriol, 2,4,6) enthalten. Die unvollständige Acetylierung ist nicht auffallend; es entstand ja bei diesem Versuch auch Aldolmonoacetat.

Dem Diacetat des Stoffes  $C_{12}H_{20}O_4$ , welches bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure erhalten wurde, könnte dann die Formel des Diacetats eines oxydartigen Anhydrids eines Tetraoxydodekenaldehyds, etwa

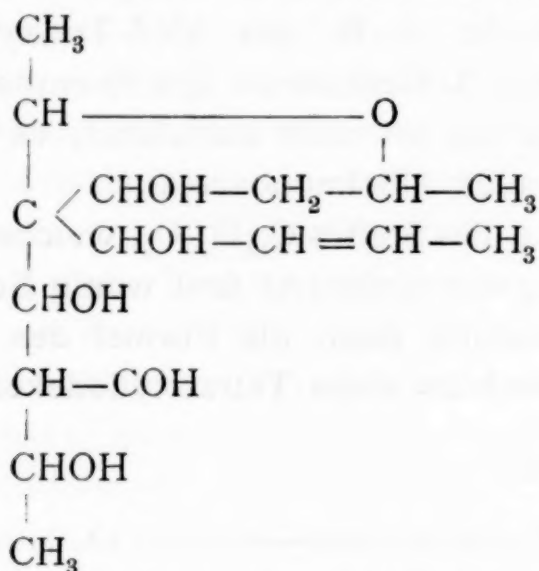


(Diacetat des 3-Aldehydo-3-acetoxybutenyl-4-acetoxyheptylen-2,6-oxyds oder Methylal, 3-Butyl, 3-Hepten, 5-diol, 4,3<sup>1</sup>-oxyd-2,3<sup>3</sup>) zukommen. Bei Aufstellung dieser Formel ist berück-

<sup>1</sup> **Anmerkung bei der Korrektur:** Diese Voraussetzung scheint eine Bestätigung zu finden durch die uns erst jetzt bekannt gewordene Arbeit von Delépine (Ann. chim. phys. [VIII] 20, 389 [1910]. Siehe auch Delépine, Chem. Zentr. 1910, I, 1495.

sichtigt, daß nach Lieben<sup>1</sup> in der Regel (aber allerdings nicht immer) CH-Gruppen leichter der Aldolkondensation unterliegen als CH<sub>2</sub>-Gruppen. Oxydbindung ist angenommen, weil neben diesem Stoff nur Dialdandiacetat erhalten wurde, dessen Hydroxylgruppen vollständig acetyliert sind und außerdem Äthylidendiacetat, welches das Produkt einer energischen Acetylierung ist. Würde man nicht eine Oxyd-, sondern eine Doppelbindung annehmen, so wäre die Aufnahme von drei Acetylen zu erwarten. Die Bildung eines  $\delta$ -Oxyds ist angenommen, weil diese sich viel leichter bilden als  $\beta$ -Oxyde.<sup>2</sup> Die Lage der Doppelbindung ist willkürlich gewählt.

Auch der Körper C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, dessen Monoacetat bei der Acetylierung mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten wurde, kann einer weiteren Aldolkondensation seine Entstehung verdanken. Er könnte als Kondensationsprodukt des Stoffes C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> mit Aldol aufgefaßt werden, entsprechend der Formel



(oxydartiges Anhydrid eines Hexaoxyhexadekenaldehyds, oder genauer Hexaoxy- $\alpha$ -äthyl- $\gamma$ -butyl- $\gamma$ -butenylkapronaldehyds, und zwar Butyl, 3-ol, 3<sup>1</sup>-Buten, 3<sup>2</sup>, yl, 3-ol, 3<sup>1</sup>-Methylal, 5-Heptandiol, 4, 6-oxyd-2, 3<sup>3</sup>).

Es sei nochmals hervorgehoben, daß diese Formeln nur als Vermutungen zu betrachten sind. Namentlich besteht die Möglichkeit, daß Abweichungen von der Lieben'schen Regel auftreten. Dies gilt insbesondere auch für den Fall, daß die

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 22, 292 (1901).

<sup>2</sup> Vergl. Lieben, Mon. f. Chem., 23, 65 (1902).

Körper mit Doppelbindung unter Mitwirkung von intermediär gebildetem Crotonaldehyd entstehen sollten. Wie sich Crotonaldehyd bei der Kondensation verhalten würde, läßt sich nicht sicher sagen.<sup>1</sup>

Anschließend an die hier zusammengefaßten Versuche sind noch einige andere Stoffe dargestellt worden. So führte ein Bromierungsversuch mit einem Gemisch von Aldoltriacetat und Dialdanacetat zu dem ungefähr gleichzeitig von Viguiet dargestellten Bromcrotonaldehyd. Ferner wurden vom Aldol das Oxim, Phenylhydrazon (in unreinem Zustand) und *p*-Nitrophenylhydrazon, vom Crotonaldehyd das Phenylhydrazon und *p*-Nitrophenylhydrazon dargestellt. Endlich werden zwei Stoffe beschrieben, die wahrscheinlich durch Kondensation des Acetaldehyds entstehen.

### Versuche.<sup>2</sup>

Das Aldol wurde in der Hauptsache nach Orndorff und Newbury<sup>3</sup> dargestellt. Ich habe es zweckmäßig gefunden, statt 200 g Wasser von 0° 500 g zerschlagenes Eis anzuwenden, die Menge des Kaliumcarbonats zu vermehren und es nicht in fester Form, sondern, wie es von McLeod<sup>4</sup> und in etwas abweichender Art von Franke und Thiel<sup>5</sup> geschehen ist, gelöst anzuwenden (20 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 bis 35 g H<sub>2</sub>O). Nach beendeter Einwirkung habe ich mit 200 g Kochsalz versetzt,<sup>6</sup> wodurch ein Gemisch von Aldol und Acetaldehyd ausgeschieden wurde. Nach Abtrennung dieser Schicht wurde die wässrige Lösung noch ausgeäthert. Die Ausbeute überstieg nicht die von Orndorff und Newbury angegebene.

Da mir bei dieser Gelegenheit Paraldol in die Hand kam, habe ich sein Molekelgewicht nach der Siedemethode in Chloroform bestimmt.

0.2440 g Paraldol in 22.76 g Chloroform gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.213°. Molekelgewicht gef. 181, ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> 176.

---

<sup>1</sup> Vergl. Zeisel und v. Bitto, Mon. f. Chem., 29, 593 (1908); aber auch Delépine, a. a. O.

<sup>2</sup> Von Ernst Späth.

<sup>3</sup> Mon. f. Chem., 13, 516 (1892).

<sup>4</sup> Am. chem. J., 37, 29 (1907).

<sup>5</sup> Thiel bei Franke und Kohn, Mon. f. Chem., 27, 1107 (1906).

<sup>6</sup> Franke und Thiel haben Kaliumcarbonat auch zum Aussalzen verwendet.



Hierin liegt eine weitere Bestätigung der von Wurtz angegebenen Formel.<sup>1</sup> Dagegen steht die Bestimmung nicht im Einklang mit den Beobachtungen von Nowak.<sup>2</sup>

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Aldol.

**1. In Siedehitze.** 11  $\text{cm}^3$  Aldol wurden mit 55  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure versetzt, dann die bald heiß werdende Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Sie färbte sich schwärzlichgrün. Das erkaltete Produkt wurde mit Natriumacetatlösung geschüttelt, hierauf abgetrennt und bei 13  $\text{mm}$  Druck destilliert. Im Vorlauf waren Essigsäure und deren Anhydrid. Bei 68 bis 72° destillierte Äthylidendiacetat (2 g). Dann folgte zwischen 100 und 130° ein Gemisch. Der größte Teil ging bei 136 bis 138° über (4 g) und erwies sich als Aldoltriacetat. Im Kölbchen blieb eine geringe Menge Sirup zurück. Ein zweiter Versuch, bei dem drei Tropfen Schwefelsäure angewendet und die Kochdauer auf eine Stunde verlängert wurde, lieferte kein wesentlich anderes Ergebnis.

Das *Äthylidendiacetat* wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Es sott entsprechend den Literaturangaben bei 166 bis 168°.

0.4405 g wurden mit 70  $\text{cm}^3$  0.10007-*n*-Kalilauge geschüttelt, langsam auf 100° erwärmt und mit Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 60.80  $\text{cm}^3$  der titrierten Kalilauge.  $\text{CH}_3\text{CO}$  gef. 59.42%, ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COCH}_3)_2$  58.90%.

Das *Aldoltriacetat* war nicht ganz rein, wie die Analysen zeigten. Der hohe Acetylgehalt ist aber für das Vorliegen des Triacetats beweisend, da Äthylidendiacetat durch den Siedepunkt ausgeschlossen ist.

I. 0.3179 g vom zweiten Versuch gaben 0.6101 g  $\text{CO}_2$ , 0.1977 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.3987 g vom zweiten Versuch wurden mit 100  $\text{cm}^3$  0.10007-*n*-Kalilauge 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Öl auflöste, dann zurücktitriert. Verbrauch 51.7  $\text{cm}^3$  der erwähnten Kalilauge.

---

<sup>1</sup> Vergl. die kryoskopische Bestimmung von Magnanini (erwähnt bei Halpern, Mon. f. Chem., 22, 65 [1901]) und die Dampfdichtebestimmung von L. Kohn, Mon. f. Chem., 21, 91 (1900).

<sup>2</sup> Mon. f. Chem., 22, 1142 (1901).



III. 0·6561 g vom ersten Versuch wurden mit 100·7 cm<sup>3</sup> 0·10133-*n*-Kalilauge erwärmt und mit 19·75 cm<sup>3</sup> 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 81·30 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

Gef. C 52·34, H 6·96, COCH<sub>3</sub> II. 55·82, III. 54·01%. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> (COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C 51·69, H 6·95, COCH<sub>3</sub> 55·60%.

**2. Bei Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln.** 8 cm<sup>3</sup> Aldol wurden mit 12 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und 10 cm<sup>3</sup> wasserfreiem **Benzol** gemischt, dann zwei Tropfen Schwefelsäure, in 4 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid gelöst, hinzugegeben. Die nach einigen Minuten auftretende Erwärmung wurde durch Kühlung gemäßigt. Nach einer Stunde wurde in Natriumacetat enthaltendes Wasser eingetragen und gut geschüttelt. Das Öl wurde dann bei 18 mm Druck destilliert. Nach einem ganz niedrig siedenden Vorlauf gingen etwa 2 g bei 87 bis 89° über, die sich als Aldolmonoacetat erwiesen. Dann folgten Gemische ohne konstanten Siedepunkt. Die Hauptmenge destillierte bei 150 bis 153° und soll im folgenden als Dialdandiacetat bezeichnet werden.

Das *Aldolmonoacetat* gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2812 g gaben 0·5696 g CO<sub>2</sub>, 0·2001 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3854 g wurden mit 100·0 cm<sup>3</sup> 0·10133-*n*-Kalilauge bis zum Verschwinden der Öltropfen am Rückflußkühler gekocht, dann mit 70·5 cm<sup>3</sup> 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 30·73 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

Gef. C 55·25, H 7·96, COCH<sub>3</sub> 34·74%. Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>·(COCH<sub>3</sub>) C 55·35, H 7·75, COCH<sub>3</sub> 33·08%.

Das *Dialdandiacetat* gab:

I. 0·2128 g gaben 0·4613 g CO<sub>2</sub>, 0·1469 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·5536 g wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 0·10133-*n*-Kalilauge 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 53·1 cm<sup>3</sup> 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 47·82 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

III. 0·8880 g gaben in 22·76 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0·580°.

Gef. C 59·12, H 7·72, COCH<sub>3</sub> 37·65%, Molekelgewicht 246. Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C 59·47, H 7·49, COCH<sub>3</sub> 35·53%, Molekelgewicht 242.

Bei Anwendung von **Chloroform** als Verdünnungsmittel wurde außer Aldolmonoacetat und Dialdandiacetat auch ein höher siedender Körper in größerer Menge erhalten.

20  $\text{cm}^3$  Aldol wurden in 30  $\text{cm}^3$  Chloroform und 30  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid gelöst, dann zwei Tropfen Schwefelsäure, in 7  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid gelöst, hinzugegeben. Ein eingesenktes Thermometer stieg nach 12 Minuten von 25 auf 45°; eine weitere Temperaturerhöhung wurde durch Kühlung hintangehalten. Nach 3 Viertelstunden war die Temperatur der Lösung wieder auf Zimmertemperatur gesunken; nun wurde mit Natriumacetat enthaltendem Wasser geschüttelt, die Chloroformschicht abgetrennt und fraktioniert. Beim Destillieren unter 15 mm Druck wurden nach einem aus Essigsäure und deren Anhydrid bestehenden Vorlauf folgende Hauptfraktionen erhalten: 85 bis 95° (2.5 g), 145 bis 147° (3 g) und 175 bis 176° (ungefähr 7 g).

Aus der *Fraktion 85 bis 95°* konnte durch neuerliches Fraktionieren Aldolmonoacetat (Siedepunkt 87 bis 89° bei 18 mm) erhalten werden.

0.2465 g wurden mit 70.3  $\text{cm}^3$  0.10133-*n*-Kalilauge bis zum Verschwinden des Öls gekocht, dann mit 51.6  $\text{cm}^3$  0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 19.61  $\text{cm}^3$  Kalilauge.  $\text{COCH}_3$  gef. 34.68, ber. 33.08%.

Die *Fraktion 145 bis 147°* erwies sich wieder als Dialdandiacetat.

0.6477 g wurden mit 100.2  $\text{cm}^3$  0.10133-*n*-Kalilauge am Rückflußkühler bis zur Lösung der Öltropfen gekocht, dann mit 49.6  $\text{cm}^3$  0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 51.47  $\text{cm}^3$  Kalilauge.  $\text{COCH}_3$  gef. 34.64, ber. 35.53%.

Die *Fraktion 175 bis 176°* war chlorfrei und gab folgende Zahlen:

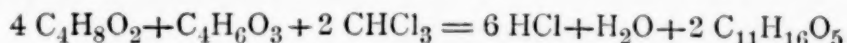
I. 0.2551 g gaben 0.5352 g  $\text{CO}_2$ , 0.1904 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.6893 g wurden mit 80.6  $\text{cm}^3$  0.10133-*n*-Kalilauge bis zur Lösung des Öls am Rückflußkühler gekocht, dann mit 50.0  $\text{cm}^3$  0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 31.48  $\text{cm}^3$  Kalilauge.

III. 0.9954 g gaben in 22.76 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0.741°.

Gef. C 57.23, H 8.35,  $\text{COCH}_3$  19.91%, Molekelgewicht 212; ber. für ein Gemisch von 45 Gewichtsprozenten  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3(\text{COCH}_3)$  und 55%  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4(\text{COCH}_3)$  C 57.24, H 8.20,  $\text{COCH}_3$  20.52%, Molekelgewicht 210. Für  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4(\text{COCH}_3)$  berechnet sich C 56.85, H 8.68,  $\text{COCH}_3$  18.53%, Molekelgewicht 232; gegen diese

Formel, welche mit der Verbrennung und allenfalls auch mit der Acetylbestimmung verträglich ist, spricht nicht nur das gefundene Molekulargewicht, sondern insbesondere auch der Umstand, daß die bei der Reaktion verwendeten Stoffe die Bildung einer derartigen Verbindung nicht erwarten lassen. Sie könnte wohl nur unter Mitwirkung des Chloroforms zustande kommen. Dann wäre aber nach



ein wasserstoffärmerer Körper  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4(\text{COCH}_3)$  mit 57.86% C, 7.07% H, 18.86%  $\text{COCH}_3$  und dem Molekulargewicht 228 zu erwarten.

Somit ist es wahrscheinlich, daß ein Gemisch des Monoacetats eines durch Aldolkondensation aus zwei Molekeln Aldol entstehenden Produktes (eines Trioxyoktylaldehyds) und eines dazugehörigen, durch Wasserabspaltung entstehenden Oxyds oder ungesättigten Aldehyds vorliegt.

**3. Ohne organisches Verdünnungsmittel bei mittleren Temperaturen.** Acetyliert man bei mittleren Temperaturen in der gewöhnlichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, so treten die Reaktionen, welche einerseits ohne Verdünnungsmittel bei Siedehitze (Bildung von Äthylidendiacetat und Aldoltriacetat) und andererseits in Verdünnungsmitteln bei niedriger Temperatur (Bildung von Dialdandiacetat) ziemlich getrennt erhalten werden können, nebeneinander ein. Da nun das Triacetat des Aldols und das Dialdandiacetat durch Destillation kaum getrennt werden können, erhält man häufig Gemische, welche nach der Verbrennung Crotonaldehyddiacetat zu sein scheinen, die aber wegen des hohen Siedepunktes sicher davon verschieden sein müssen. Auch sind scheinbar unbedeutende Umstände von großem Einfluß auf den Reaktionsverlauf, so daß anscheinend ungefähr gleich ausgeführte Versuche wesentlich verschiedene Ergebnisse liefern. Je nach der Stärke der Kühlung kann sich das Reaktionsgemisch auf 30 oder auf 70° erwärmen; dieser Temperaturunterschied ist aber von ganz wesentlichem Einfluß.

In allen Fällen trat Färbung des Reaktionsgemisches ein, die schließlich schwarzgrün, bisweilen auch braun wurde.

Bei einem Versuch, welcher zeitlich der erste war (10 g Aldol, 50  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid, einige Tropfen Schwefelsäure, 1 $\frac{3}{4}$  Stunden unter Mäßigung der Erwärmung durch



zeitweilige Kühlung stehen gelassen, mit Wasser geschüttelt, destilliert), wurde Aldoltriacetat in schlechter Ausbeute (1·8 g, wahrscheinlich wegen Verseifung durch die verdünnte Schwefelsäure) mit dem Siedepunkt 135 bis 137° (10 mm) erhalten.

0·3588 g gaben 0·6800 g CO<sub>2</sub>, 0·2290 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 51·68, H 7·14%. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> C 51·69, H 6·95%.

Aber als der Versuch in der Weise wiederholt wurde, daß die Entfernung der Schwefelsäure nicht durch Schütteln mit Wasser, sondern mit Natriumacetatlösung geschah, sonst aber alles anscheinend wie beim ersten Versuch, wurde ein ganz anderes Ergebnis erhalten. Nach den späteren Erfahrungen kann gesagt werden, daß wahrscheinlich stärker gekühlt wurde. Aus 10 g Aldol wurden 7·8 g eines bei 140 bis 142° (12 mm) übergehenden Öles von ganz anderer Zusammensetzung erhalten. Von dieser Substanz wurden die im folgenden angeführten Analysen I und II ausgeführt.

Verlängerung der Einwirkungsdauer auf 11 Tage bei geringer Vermehrung der Essigsäureanhydridmenge (10 g Aldol, 60 g Anhydrid) änderte an der Natur des Produktes nichts, verbesserte aber die Ausbeute. Es wurden 13·26 g eines bei 140 bis 142° (10 mm) siedenden Öles erhalten (Analysen III und IV). Bei einer weiteren Darstellung war das Produkt etwas C-reicher (Analyse V).

I. 0·1871 g gaben 0·3815 g CO<sub>2</sub>, 0·1220 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1545 g gaben 0·3156 g CO<sub>2</sub>, 0·1018 g H<sub>2</sub>O.

III. 0·3041 g gaben 0·6225 g CO<sub>2</sub>, 0·1951 g H<sub>2</sub>O.

IV. 0·3281 g verbrauchten bei der Verseifung 36·74 cm<sup>3</sup> 0·09249-n. Kalilauge.

V. 0·2501 g gaben 0·5181 g CO<sub>2</sub>, 0·1621 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C I. 55·62, II. 55·71, III. 55·82, V. 56·49%; H I. 7·30, II. 7·37, III. 7·18, V. 7·25%; COCH<sub>3</sub> IV. 44·57%. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C 55·88, H 7·03, COCH<sub>3</sub> 50·00%.

Sieht man von der (übrigens auch nicht stark abweichenden) Analyse V ab, so war in zwei Versuchen eine Substanz von denselben Eigenschaften erhalten worden, welche bei drei sehr gut stimmenden Verbrennungen Werte gab, die der Formel C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> entsprechen. Diese Formel kommt dem Crotonaldehyd-



diacetat zu. Nun siedet aber Crotonaldehyddiacetat bei 89 bis 92°.¹ Man konnte daher daran denken, daß das dem Crotonaldehyddiacetat isomere Acetylaldol-*enol*-Acetat vorliege. Indes war auch für diesen Körper ein so hoher Siedepunkt nicht zu erwarten und überdies stimmte die Acetylbestimmung nicht. Der Umstand, daß unter anscheinend gleichen Bedingungen einmal das Triacetat isoliert werden konnte, ferner der Verlauf der Acetylierung einerseits bei Siedehitze, andererseits bei niedriger Temperatur in indifferenten Lösungsmitteln legte nun den Gedanken nahe, daß die konstant siedende Substanz trotz der stimmenden Verbrennungen ein Gemisch von Aldoltriacetat (C 51.69, H 6.95%) und Dialdandiacetat (C 59.47, H 7.49%) sei.

Mit dieser Annahme sind die mit derselben Substanz ausgeführten Analysen III und IV verträglich. Denn ein Gemisch von 46.9 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 53.1% Dialdandiacetat verlangt C 55.82, H 7.24, COCH₃ 44.95% (gef. C 55.82, H 7.18, COCH₃ 44.57%).

War diese Annahme richtig, so mußte sich die Anwesenheit des völlig acetylierten Aldols und des Dialdanabkömmlings vor allem im Molekulargewicht äußern. Um hierüber Klarheit zu bekommen und zugleich den Einfluß der Schwefelsäuremenge festzustellen, wurden noch folgende Versuche gemacht:

A. Zu 13 cm³ Aldol in 55 cm³ Essigsäureanhydrid wurden zwei Tropfen Schwefelsäure, in 10 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst, gegeben und gekühlt. Die Farbenveränderung trat langsam ein. Nach 18 Stunden wurde mit Natriumacetat enthaltendem Wasser gewaschen und bei 11 mm Druck destilliert. Erhalten wurden wenig Äthylidendiacetat, 7 g vom Siedepunkt 150 bis 156° und 1.7 g vom Siedepunkt 200 bis 205°.

Die *Fraktion 150 bis 156°* war Dialdandiacetat (Siedepunkt nach nochmaligem Fraktionieren bei 12 mm 152 bis 154°).

0.6213 g wurden mit 100.4 cm³ 0.10133-*n*-Kalilauge verseift und mit 48.9 cm³ 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 52.36 cm³ Kalilauge. COCH₃ gef. 36.74%, ber. für C₁₂H₁₈O₅ = C₈H₁₂O₃(COCH₃)₂ 35.53%.

¹ Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 347 (1909).

Die *hochsiedende Fraktion* wurde nochmals bei 10 mm destilliert. Bei 175° gingen einige Tropfen über; die Hauptmenge war ein Öl, welches bei 201 bis 203° unter Bildung schwer kondensierbarer Dämpfe überging.

I. 0·2752 g gaben 0·6148 g CO<sub>2</sub>, 0·1981 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3130 g wurden in 10 cm<sup>3</sup> säurefreiem Alkohol gelöst und mit 50·3 cm<sup>3</sup> 0·10133-*n*-Kalilauge zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 30·3 cm<sup>3</sup> 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 20·53 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

III. 0·2899 g gaben in 24·1 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0·136°.

Gef. C 60·94, H 8·06, COCH<sub>3</sub> 28·60%, Molekelgewicht 318. Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C 61·49, H 7·75, COCH<sub>3</sub> 27·55%, Molekelgewicht 312. Die um 2 H reichere Formel C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> mit zwei Acetylen wäre mit den Analysen noch etwas besser verträglich (C 61·10, H 8·34, COCH<sub>3</sub> 27·38%, Molekelgewicht 314), nicht aber mit der Bildungsweise des Stoffes.

Hiernach könnte das Diacetat eines oxydartigen Anhydrids eines Tetraoxydodekenaldehyds, z. B. ein Aldehydo-acetoxypentenyl-acetoxiheptylenoxyd, vorliegen.

B. 11 g Aldol in 45 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden mit fünf Tropfen Schwefelsäure in 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid ohne Kühlung gemischt. Die Temperatur stieg bis 70°. Färbung trat rascher ein als beim vorhergehenden Versuch. Nach neun Stunden wurde aufgearbeitet. Es wurden bei 10 mm Druck erhalten 1 g Äthylidendiacetat, 8 g vom Siedepunkt 138 bis 143°, 2·9 g vom Siedepunkt 145 bis 153°.

Die *Fraktion 138 bis 143°* ging bei neuerlichem Fraktionieren unter 11 mm Druck in der Hauptsache bei 138 bis 141° über.

I. 0·2687 g gaben 0·5389 g CO<sub>2</sub>, 0·1776 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·6251 g wurden mit 101 cm<sup>3</sup> 0·10133-*n*-Kalilauge einige Minuten bis zur Auflösung der Öltröpfchen erwärmt, dann mit 33·8 cm<sup>3</sup> 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 67·79 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

III. 0·6442 g gaben in 17·69 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·762°.

Gef. C 54·70, H 7·40, COCH<sub>3</sub> 47·26%, Molekelgewicht 239. Ber. für ein Gemisch von 61·35 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 38·65% Dialdandiacetat C 54·70, H 7·16, COCH<sub>3</sub> 47·84%, Molekelgewicht

236.  $C_8H_{12}O_4$  würde verlangen C 55.80, H 7.03,  $COCH_3$  50.00%, Molekelgewicht 172.

Die *Fraktion 145 bis 153°* gab beim nochmaligen Destillieren unter 10 mm Druck eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 150 bis 152°, die sich als Dialdandiacetat erwies.

0.5150 g wurden mit 65.0 cm<sup>3</sup> 0.10133-n-Kalilauge einige Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 22.1 cm<sup>3</sup> 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 43.29 cm<sup>3</sup> Kalilauge.  $COCH_3$  gef. 36.64, ber. 35.53%.

C. Zu 14 cm<sup>3</sup> Aldol in 50 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden allmählich unter guter Kühlung 20 Tropfen Schwefelsäure in 20 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid gegeben, so daß die Temperatur zwischen 10 und 20° blieb. Die Flüssigkeit färbte sich langsamer als beim Versuch A. Nach 10 Stunden wurde aufgearbeitet. Außer Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Äthylidendiacetat wurden die Fraktionen 80 bis 130° und 136 bis 141° (6.5 g) erhalten. Letztere gab bei nochmaliger Destillation als Hauptfraktion eine vom Siedepunkt 137 bis 139° (11 mm).

I. 0.5715 g wurden mit 100.82 cm<sup>3</sup> 0.10133-n-Kalilauge verseift, dann mit 32.65 cm<sup>3</sup> 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 68.75 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

II. 0.8962 g gaben in 17.09 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.162°.

Gef.  $COCH_3$  52.44%, Molekelgewicht 226.

Nach der Acetylbestimmung liegt ein Gemisch von 84.3 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 15.7% Dialdandiacetat vor, dem das Molekelgewicht 234 entspricht. Würde man ein Gemisch von Triacetat und  $C_4H_6O_2(COCH_3)_2$  annehmen, so würde die Acetylbestimmung 43.6% Triacetat und 56.4%  $C_8H_{12}O_4$  erfordern, woraus das Molekelgewicht 194 folgen würde.

D. 13 cm<sup>3</sup> Aldol in 50 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden mit 20 Tropfen Schwefelsäure in 15 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid in drei Portionen versetzt und von außen gekühlt. Trotzdem erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich beträchtlich. Die Farbe ging über schmutzigrot und violett in grünlichschwarz über. Nach sechs Stunden wurde aufgearbeitet. Außer dem Vorlauf wurden bei 14 mm Druck erhalten: 1 g Äthylidendiacetat (66 bis 72°), eine Fraktion vom Siedepunkt 133 bis 136° (4.5 g) und ein wenig Sirup, der nicht überdestilliert wurde.



Die Fraktion 133 bis 136° gab bei nochmaliger Destillation unter 16 mm Druck eine bei 141 bis 143° siedende Hauptfraktion.

I. 0.5529 g wurden durch schwaches Erwärmen mit 101 cm<sup>3</sup> 0.10133-*n*-Kalilauge verseift, dann mit 35.6 cm<sup>3</sup> 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 66.03 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

II. 0.5460 g gaben in 24.10 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0.354°.

Gef. COCH<sub>3</sub> 52.06%, Molekelgewicht 230. Ein Gemisch von 82.4 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat mit 17.6% Dialdandiacetat verlangt 52.1% COCH<sub>3</sub> und das Molekelgewicht 234.

---

Daß die Fraktionen von der Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Aldol, welche unter 11 mm Druck bei ungefähr 137 bis 141° sieden, Gemische sind, geht aus der schwankenden Zusammensetzung (C 54.7 bis 56.5, COCH<sub>3</sub> 44.6 bis 52.4%) hervor. Daß sie durch fraktionierte Destillation kaum getrennt werden können, kommt daher, daß der Siedepunkt der Gemische mit 47 bis 100% Aldoltriacetat von der Zusammensetzung fast unabhängig ist. Daher ist es nur bei Gemischen, die reich an Dialdandiacetat waren, gelungen, einen Teil desselben ziemlich rein abzuscheiden.

Die Versuche zeigen, daß Vermehrung der Schwefelsäuremenge (Versuch C und D) sowie höhere Temperatur (vgl. insbesondere die Versuche A und B) die Bildung des Aldoltriacetats begünstigen, derart, daß bei wenig Schwefelsäure und guter Kühlung (Versuch A) die Reaktion ohne Bildung des Triacetats und unter Überwiegen der Kondensationsreaktionen verläuft. Die gleichen Umstände, welche die Bildung des Triacetats begünstigen, begünstigen auch die Aufspaltung des Aldols unter Bildung von Äthylidendiacetat. Die Aufspaltung des Aldols wird insbesondere durch die Vermehrung des Essigsäureanhydrids befördert.

4 cm<sup>3</sup> Aldol wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde grünschwarz. Dann wurde mit Natriumacetat enthaltendem Wasser geschüttelt und das Öl bei 12 mm Druck destilliert. Man erhielt ungefähr gleiche Mengen



Äthylidendiacetat (Siedepunkt 67 bis 72°) und Aldoltriacetat (Siedepunkt 138 bis 141°).

0.4732 g der Triacetatfraktion wurden mit 80 cm<sup>3</sup> 0.10133-*n*-Kalilauge verseift, dann mit 20.93 cm<sup>3</sup> 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 59.44 cm<sup>3</sup> Kalilauge. COCH<sub>3</sub> gef. 54.75%, ber. 55.60%.

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid ohne Schwefelsäure auf Aldol.

Dieser Versuch ist im wesentlichen eine Wiederholung des Wurtz'schen Versuchs.<sup>1</sup> Nur habe ich nicht am Wasserbad erwärmt, sondern am Rückflußkühler gekocht.

10 cm<sup>3</sup> Aldol wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann die gelbliche Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Anfangs ging Essigsäure und Essigsäureanhydrid über. Äthylidendiacetat konnte nicht konstatiert werden. Bei 92 bis 100° (12 mm) ging die Hauptmenge (7.7 g) über. Außer einer geringen Mischfraktion über 100° destillierte noch ein Teil bei 137 bis 139° (1 g). Der Geruch war eigentümlich süßlich.

Wurtz hat Fraktionen erhalten, die wahrscheinlich den meinigen entsprechen, aber die Siedepunkte (100 bis 110° und 150 bis 160°) höher gefunden; vermutlich hat er bei höherem Druck destilliert.

Die *Fraktion 92 bis 100°* erwies sich nicht, wie nach der Wurtz'schen Angabe zu erwarten gewesen wäre, als Acetylaldol, sondern als Crotonaldehyddiacetat, welcher Körper sich vom Acetylaldol bei der Verbrennung nicht sehr erheblich, dagegen sehr bedeutend im Acetylgehalt unterscheidet. Bei nochmaliger Destillation sott die Hauptmenge unter 13 mm Druck bei 92.5 bis 94.5°, entsprechend dem Siedepunkt des Crotonaldehyddiacetats.<sup>2</sup>

I. 0.2520 g gaben 0.5135 g CO<sub>2</sub>, 0.1617 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.4675 g wurden mit 75.2 cm<sup>3</sup> 0.10133-*n*-Kalilauge durch Kochen am Rückflußkühler verseift, dann mit 23.5 cm<sup>3</sup> 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 52.11 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. (2), 5, 459 (1872).

<sup>2</sup> Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 847 (1909).

Gef. C 55·56, H 7·18,  $\text{COCH}_3$  48·59 $\frac{0}{0}$ . Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2(\text{COCH}_3)_2$  C 55·80, H 7·03,  $\text{COCH}_3$  50·00 $\frac{0}{0}$ , für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2(\text{COCH}_3)$  C 55·35, H 7·75,  $\text{COCH}_3$  33·08 $\frac{0}{0}$ .

Daß Crotonaldehyddiacetat vorlag, wurde auch durch Überführung in das *p*-Nitrophenylhydrazon dieses Aldehyds bewiesen. 1 g der Substanz wurde mit 1·5 g *p*-Nitrophenylhydrazin und einigen Kubikzentimetern Alkohol am Rückflußkühler gekocht, dann mit etwas heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182 bis 183° schmolzen, auch ebenso aussahen wie das im folgenden beschriebene Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon und damit den Mischschmelzpunkt 183° gaben.

Die *höher siedende Fraktion* wurde mit einer bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (siehe später) erhaltenen vereinigt und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 138 bis 142° (16 mm) über und war jedenfalls nicht, wie nach Wurtz zu erwarten gewesen wäre, Crotonaldehyddiacetat,<sup>1</sup> sondern wahrscheinlich ein Gemisch von Dialdandiacetat und Aldoltriacetat, welches bei der Verbrennung ungefähr die Zahlen für Crotonaldehyd geben kann.

0·5151 g wurden mit 70·3 cm<sup>3</sup> 0·10133-*n*-Kalilauge gekocht, dann mit 22·1 cm<sup>3</sup> 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 48·59 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

Gef. 41·11 $\frac{0}{0}$   $\text{COCH}_3$ , entsprechend einem Gemisch von 27·8 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 72·2 $\frac{0}{0}$  Dialdandiacetat, welches bei der Verbrennung 57·3 $\frac{0}{0}$  C und 7·3 $\frac{0}{0}$  H verlangen würde. Crotonaldehyddiacetat verlangt 55·80 $\frac{0}{0}$  C, 7·03 $\frac{0}{0}$  H, 50·00 $\frac{0}{0}$   $\text{COCH}_3$ . Bei anderer Zusammensetzung des Gemisches kann die Verbrennung sehr gut auf Crotonaldehyddiacetat stimmen, wie aus dem Früheren hervorgeht.

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Aldol.

10 g Aldol wurden am Rückflußkühler mit 1·5 g Natriumacetat und 50 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser geschüttelt und das Öl im

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider und Späth, a. a. O., p. 848.

Vakuum destilliert. (Bei einem früheren Versuch, bei dem das Natriumacetat nicht durch Wasser entfernt worden war, war nur eine schlechte Ausbeute erhalten worden.) Nachdem Essigsäure und deren Anhydrid bei 36 bis 55° (14 mm) übergegangen waren, bekam man eine größere Fraktion bei 92 bis 98° und einige Tropfen bei 110 bis 140°.

Das Produkt vom Siedepunkt 92 bis 98° erwies sich als Crotonaldehyddiacetat, wie beim Versuch ohne Natriumacetat. Nach neuerlichem Fraktionieren sott es bei 93 bis 94° (14 mm).

0.5220 g wurden mit 70.9 cm<sup>3</sup> 0.10133-n-Kalilauge gekocht, dann mit 11.50 cm<sup>3</sup> 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 59.60 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

Gef. 49.76% COCH<sub>3</sub>, ber. 50.00%.

Die geringe Menge des höher siedenden Produktes wurde, wie schon erwähnt, zusammen mit dem ähnlichen Produkt des vorigen Versuches verarbeitet.

#### Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf Aldol.

20 cm<sup>3</sup> Aldol in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden mit zwei Tropfen Schwefelsäure in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 16 Stunden stehen gelassen, dann mit Natriumacetat enthaltendem Wasser geschüttelt, mit Chloroform aufgenommen und einige Male mit Wasser gewaschen, endlich im Vakuum destilliert. Anfangs ging Essigsäure über. Dann folgten folgende Hauptfraktionen bei 13 mm Druck: 80 bis 110° (2.5 g), 144 bis 147° (2 g), 205 bis 210° (2 g) und 228 bis 233° (4 g).

Die bei 80 bis 110° siedende Flüssigkeit ging bei nochmaliger Destillation in der Hauptsache bei 86 bis 88° (14 mm) über. Diese Fraktion erwies sich als Aldolmonoacetat.

0.2196 g wurden mit 40.8 cm<sup>3</sup> 0.10133-n-Kalilauge bis zum Verschwinden der Öltropfen (2 bis 3 Minuten) am Rückflußkühler gekocht, dann mit 23.9 cm<sup>3</sup> 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 17.32 cm<sup>3</sup> Kalilauge. Gef. COCH<sub>3</sub> 34.38, ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>) 33.08%.

Die Fraktion 144 bis 147° ist wohl wieder Dialdandiacetat.

0.5024 g wurden mit 70 cm<sup>3</sup> 0.10133-n-Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, dann mit 28.2 cm<sup>3</sup> 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch



42.3  $\text{cm}^3$  Kalilauge. Gef.  $\text{COCH}_3$  36.70%, ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot (\text{COCH}_3)_2$  35.53%.

Die *Fraktion 205 bis 210°* krystallisiert allmählich. Sie wurde nicht näher untersucht.

Die *Fraktion 228 bis 233°* entspricht ungefähr der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$ .

I. 0.2841 g gaben 0.6248 g  $\text{CO}_2$ , 0.2294 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.7001 g wurden in 15  $\text{cm}^3$  warmem, säurefreiem Alkohol gelöst und mit 80  $\text{cm}^3$  0.10133-*n*-Kalilauge acht Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 62.3  $\text{cm}^3$  0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 18.8  $\text{cm}^3$  Kalilauge.

III. 1.1010 g gaben in 13.55 g Benzol eine Schmelzpunktserniedrigung von 1.085°.

Gef. C 59.98, H 9.04,  $\text{COCH}_3$  11.70%, Molekelgewicht 374. Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7 = \text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_6(\text{COCH}_3)$  C 60.30, H 8.44,  $\text{COCH}_3$  12.00%, Molekelgewicht 358.

Sie kann als ein Monoacetat eines oxydartigen Anhydrids eines Hexaoxyhexadekenaldehyds aufgefaßt werden.

### Verhalten des Aldoltriacetats; Bromcrotonaldehyd.

Das Aldoltriacetat ist ein farbloses, nicht unangenehm riechendes Öl und siedet unter 12 mm Druck bei 138 bis 140°. Es wird durch Alkalien und auch durch Wasser verseift (rasch beim Kochen); hierbei tritt der Geruch nach Crotonaldehyd auf. In schlecht verschlossenen Gefäßen zersetzt es sich allmählich, offenbar infolge der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit.

Gegen Essigsäureanhydrid ist das Aldoltriacetat widerstandsfähig.

2 g wurden mit 12  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Beim Destillieren im Vakuum ging außer Essigsäureanhydrid nur Triacetat (Siedepunkt 138 bis 140° bei 13 mm) über.

0.4021 g wurden mit 100  $\text{cm}^3$  0.10133-*n*-Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, dann mit 48  $\text{cm}^3$  0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 52.85  $\text{cm}^3$  Kalilauge.  $\text{COCH}_3$  gef. 57.29, ber. 55.60%.

Auch Destillieren im Vakuum mit Natriumacetat oder längeres Erhitzen auf 210° bewirkt keine weitgehende Zersetzung.



3 g Aldoltriacetat wurden mit 0.3 g wasserfreiem Natriumacetat bei 12 mm Druck abdestilliert. Eine kleine Menge ging bei 36 bis 120° über, die Hauptmenge (2.4 g) bei 138 bis 140°.

0.8823 g wurden mit 150 cm<sup>3</sup> 0.10133-*n*-Kalilauge zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht und hierauf mit 39.1 cm<sup>3</sup> 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 111.59 cm<sup>3</sup> Kalilauge. COCH<sub>3</sub> gef. 55.13, ber. 55.60%.

3 g Triacetat wurden eine Stunde auf 210 bis 220° erhitzt und dann bei 12 mm fraktioniert. Ein kleiner Teil (0.6 g) ging unter allmählichem Steigen des Thermometers bei 36 bis 120° über, das übrige bei 138 bis 140°. Es war wieder unverändertes Aldoltriacetat.

0.4773 g wurden mit 75 cm<sup>3</sup> 0.10133-*n*-Kalilauge zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht und mit 14.35 cm<sup>3</sup> 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 60.91 cm<sup>3</sup> Kalilauge. COCH<sub>3</sub> gef. 55.63, ber. 55.60%.

Dagegen zersetzt Destillation mit Schwefelsäure das Triacetat.

1 g wurde mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei 12 mm Druck destilliert. Das Thermometer stieg nicht über 60°; im Kölbchen blieb ein erheblicher kohlig-rückständiger Rückstand.

Ein Versuch, aus dem Aldoltriacetat durch Natriumäthylat nur ein Acetyl abzuspalten, schlug fehl.

10 g Aldoltriacetat in 20 cm<sup>3</sup> Benzol wurden mit 1 g Natrium in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol versetzt (1 Mol Na auf 1 Mol Triacetat). Das Ganze erstarrte infolge Abscheidung von Natriumacetat. Nach 15 Minuten wurde abgesaugt und im Vakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge (4.5 g) unter 12 mm Druck bei 137 bis 140° über. Nach der Acetylbestimmung bestand sie aus nicht ganz reinem Aldoltriacetat.

0.7141 g wurden mit 101.0 cm<sup>3</sup> 0.10065-*n*-Kalilauge schwach erwärmt, bis die Öltropfen verschwanden, dann mit 15.1 cm<sup>3</sup> 0.1004-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 85.93 cm<sup>3</sup> Kalilauge.

COCH<sub>3</sub> gef. 52.11, ber. für C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 55.60%.

Wahrscheinlich ist also ein Teil des Aldoltriacetats vollständig verseift worden, während der Überschuß unverändert blieb.

Durch **Bromierung** geht das Triacetat wahrscheinlich in einen Bromcrotonaldehyd über. Dies ist aus folgendem Versuch zu schließen.

Als der Verlauf der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Aldol noch nicht aufgeklärt war, wurde behufs Charakterisierung des bei ungefähr  $140^{\circ}$  im Vakuum siedenden Einwirkungsproduktes, welches nach der Verbrennung die Zusammensetzung eines Isomeren des Crotonaldehyddiacetats gezeigt hatte, eine Bromanlagerung versucht. Hierzu wurde das Produkt einer neuen Darstellung vom Siedepunkt  $139$  bis  $142^{\circ}$  ( $10\text{ mm}$ ) verwendet, welches leider nicht analysiert wurde, aber jedenfalls wie bei allen ähnlichen Versuchen ein Gemisch von Aldoltriacetat und Dialdandiacetat war.

$11.2\text{ g}$  dieses Stoffes wurden in  $10\text{ cm}^3$  Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Es wurden  $7.9\text{ g}$  Brom verbraucht; gegen Ende der Einwirkung trat Bromwasserstoffentwicklung auf. Bei  $18\text{ mm}$  ging das meiste ( $10.5\text{ g}$ ) bei  $66$  bis  $69^{\circ}$  über. Das helle Öl färbt sich beim Stehen allmählich dunkler und zerfällt in zwei Schichten, von denen die eine einen stechenden Geruch zeigt. Das frische Produkt gab bei der Analyse:

I.  $0.4496\text{ g}$  gaben  $0.5201\text{ g CO}_2$ ,  $0.1750\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.3384\text{ g}$  gaben  $0.4185\text{ g AgBr}$ .

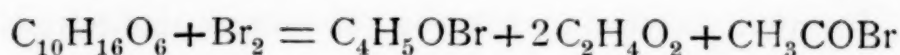
Gef. C  $31.55$ , H  $4.36$ , Br  $52.64\%$ ; ber. für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OBr}$  (Bromcrotonaldehyd)  
C  $32.22$ , H  $3.38$ , Br  $53.64\%$ .

Kurz nach Ausführung dieses Versuches erschien eine Mitteilung von Vigui<sup>1</sup>, in der die Darstellung eines Bromcrotonaldehyds beschrieben wird. Dieser ist wahrscheinlich mit dem von mir erhaltenen identisch, da Vigui den Siedepunkt  $63$  bis  $64^{\circ}$  ( $14\text{ mm}$ ) angibt.

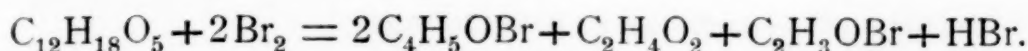
Die Bildung des Bromcrotonaldehyds aus einem Gemisch von Aldoltriacetat und Dialdandiacetat kann nach folgenden Reaktionsgleichungen erfolgen:

---

<sup>1</sup> Chem. Zentr., 1909, II, 1420; Fortsetzung 1910, II, 290.



und



Der Bromverbrauch entspricht ungefähr der Bromierung von reinem Triacetat; aber auch das Dialdandiacetat verlangt keine wesentlich andere Brommenge (7.4 g). Die Ausbeute spricht dafür, daß beide Stoffe vorhanden waren und reagiert haben; denn unter Voraussetzung von reinem Triacetat konnten 7.19 g, unter Voraussetzung von reinem Dialdandiacetat 15.55 g Bromcrotonaldehyd entstehen.

Um zu prüfen, ob das Dialdandiacetat, welches ja sehr wahrscheinlich eine Kette mit 8 C-Atomen hat, in der Tat durch Bromierung Bromcrotonaldehyd liefern kann, wurde ein direkter Versuch gemacht.

5.8 g drei Monate aufbewahrtes, aber noch nicht zersetztes Dialdandiacetat wurden in 20  $\text{cm}^3$  Chloroform gelöst und in dem Maße, als Verbrauch stattfand, mit 42  $\text{cm}^3$  Brom in Chloroform (1  $\text{cm}^3 = 0.173$  g Br) bei Tageslicht im Laufe von mehreren Stunden versetzt. Der gefundene Bromverbrauch ist nur um 5% größer als der nach der früher aufgestellten Reaktionsgleichung berechnete. Bald war reichliche Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde im Vakuum destilliert. Außer Chloroform und einem niedrig siedenden Vorlauf ging ein Teil (2 g) unter 18 mm Druck bei 73 bis 75°, eine weitere Menge (2.8 g) bei 92 bis 100° (25 mm) über. Dabei trat schon Zersetzung ein; im Kölbchen blieb eine schwarze kohlige Masse.

Die Fraktion 73 bis 75° wurde mit wenig Wasser geschüttelt und für die Analyse im Vakuum getrocknet.

0.5961 g gaben nach Carius 0.7513 g AgBr.

Br gef. 53.64%, ber. für Bromcrotonaldehyd  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OBr}$  53.64%.

Die höher siedende Fraktion könnte teilweise zersetzter Dibrombutyraldehyd<sup>1</sup> gewesen sein, aus welchem

<sup>1</sup> Vgl. Lieben und Zeisel, Mon. f. Chem., 1, 822 (1880).

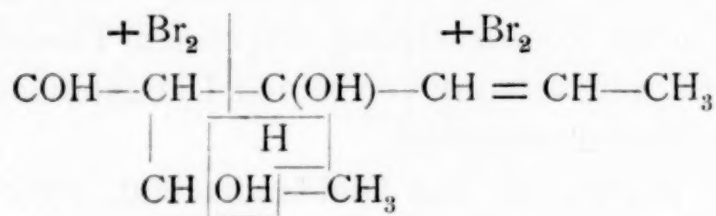


durch Bromwasserstoffabspaltung Bromcrotonaldehyd entstehen kann.

0·4891 g gaben nach Carius 0·7217 g AgBr.

Br gef. 62·80%, ber. für  $C_4H_6OBr_2$  69·53%.

Die Reaktion könnte daher (unter Hinweglassung der Acetylgruppen) nach folgendem Schema verlaufen:



#### Einwirkung von Acetylchlorid auf Aldol und Crotonaldehyd.

10  $cm^3$  Aldol wurden in einem Destillierkölbchen mit 10  $cm^3$  trockenem Benzol gemischt und langsam 15  $cm^3$  Acetylchlorid hinzugefügt. Nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung; das Kölbchen wurde heiß. Nach einer halben Stunde wurde im Vakuum destilliert. Nach einem niedrig siedenden Vorlauf ging der größte Teil unter 18 mm Druck bei 76 bis 77° über (7·5 g). Im Kölbchen blieb ein schwarzer Rückstand.

Das frisch bereitete Produkt wurde sogleich der Analyse unterworfen. Es erwies sich als das Anlagerungsprodukt von Acetylchlorid an Crotonaldehyd (Acetat des 1-Chlorcrotylalkohols).

I. 0·2890 g gaben 0·5124 g  $CO_2$ , 0·1653 g  $H_2O$ .

II. 0·3344 g gaben nach Carius 0·3161 g AgCl.

Gef. C 48·35, H 6·40, Cl 23·39%. Ber. für  $C_6H_9O_2Cl$  48·46, H 6·10, Cl 23·86%.

Die Natur des Stoffes wurde weiter dadurch bestätigt, daß er auch aus Crotonaldehyd erhalten wurde.

2 g Crotonaldehyd wurden mit 3 g Acetylchlorid gemischt. Nachdem die bald warm werdende Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hatte, wurde destilliert. Bei 14 mm ging nach



niedrig siedenden Vorläufen die Hauptmenge bei 74 bis 75° über.

0·3740 g gaben 0·3633 g AgCl. Cl gef. 24·03, ber. 23·86%.

### Aldoloxim.

Halpern<sup>1</sup> gelang es nicht, das Aldoloxim zu erhalten. Ich konnte es ohne besondere Schwierigkeit darstellen.

Eine alkoholische Lösung von 4 g KHO und eine Lösung von 5 g reinen Hydroxylaminchlorhydrats in 15 cm<sup>3</sup> Wasser wurden mit 5 g Aldol in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gemischt und die auftretende Erwärmung durch Kühlung gemäßigt. Nach halbstündigem Erwärmen auf 40 bis 50° und 18stündigem Stehen wurde im Vakuum bei 40° Badtemperatur eingedunstet, dann behufs Abtrennung des Chlorkaliums mit absolutem Alkohol aufgenommen und im Vakuum destilliert. Nach dem Übergehen des Alkohols destillierte die Hauptmenge (4·8 g) bei 117 bis 118° (11 mm).<sup>2</sup> Die Analysen zeigten, daß Aldoloxim vorlag.

I. 0·2502 g gaben 0·4321 g CO<sub>2</sub>, 0·2025 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2581 g gaben nach Dumas 31·4 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 15° und 757 mm.

Gef. C 47·11, H 9·06, N 14·12%. Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N C 46·57, H 8·80, N 13·59%.

Das Oxim des Aldols wurde als ein Öl von schwachem Geruch erhalten. Das undestillierte Produkt nach dem Abdunsten des Alkohols war sogar geruchlos. Der Geruch rührt daher wahrscheinlich von einer geringen Menge bei der Destillation entstehenden Crotonaldehydoxims her, auf dessen Beimengung auch die Abweichungen der Analysen hindeuten.

### Aldolphenylhydrazon.

Trener<sup>3</sup> hat bereits Phenylhydrazin auf Aldol einwirken lassen (und zwar ohne Lösungsmittel), ist aber dabei nicht

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 22, 60 (1901).

<sup>2</sup> Starke Überhitzung des Bades ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt. Über die Siedepunkte der Aldoloxime vgl. die Zusammenstellung bei Thalberg, Mon. f. Chem., 19, 157 (1898).

<sup>3</sup> Mon. f. Chem., 21, 1115 (1900).

zum Phenylhydrazon, sondern zu dem dem Crotonaldehyd entsprechenden Methylphenylpyrazolin gelangt. In ätherischer Lösung bildet sich das Phenylhydrazon, konnte aber nicht in reinem Zustand erhalten werden, da es bei der Destillation zum Teile in Crotonaldehydphenylhydrazon überzugehen scheint.

3 g Aldol wurden in 30  $cm^3$  Äther gelöst und 4.5 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Merkliche Erwärmung trat nicht ein. Nach zwei Tagen wurde der Äther abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt. Es blieb ein Öl zurück, das an den Wänden haften blieb, wodurch das Wegwaschen der Phenylhydrazinsalze sehr erleichtert wurde. Nun wurde mit Chloroform aufgenommen und bei 10 bis 11 mm fraktioniert. Kleine Fraktionen gingen bei 120°, 140° und 162 bis 165° über, die Hauptmenge (2.5 g) bei 196 bis 198°. Diese Fraktion bildet ein unangenehm riechendes, ungemein zähes Öl, das nur langsam überdestilliert. Dieses bei 196° (10 mm) siedende Öl besteht überwiegend aus dem Phenylhydrazon des Aldols.

I. 0.2516 g gaben 0.6438 g  $CO_2$ , 0.1730 g  $H_2O$ .

II. 0.2859 g gaben 0.7306 g  $CO_2$ , 0.1956 g  $H_2O$ .

III. 1.2010 g verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 151.3  $cm^3$  0.09644-n-Schwefelsäure.

Gef. C I. 69.77, II. 69.69, H I. 7.69, II. 7.66, N 17.02%. Ber. für Aldolphenylhydrazon  $C_{10}H_{14}ON_2$  C 67.38, H 7.92, N 15.73%; für Crotonaldehydphenylhydrazon  $C_{10}H_{12}N_2$  C 74.96, H 7.56, N 17.50%; für ein Gemisch von zwei Drittel Gewichtsteilen Aldolphenylhydrazon und einem Drittel Crotonaldehydphenylhydrazon C 69.91, H 7.80, N 16.34%.

### Crotonaldehydphenylhydrazon.

Trener<sup>1</sup> hat Phenylhydrazin auf Crotonaldehyd ohne Lösungsmittel einwirken lassen und dabei das schon erwähnte, bei 130° siedende Methylphenylpyrazolin erhalten. Läßt man die Einwirkung in organischen Lösungsmitteln vor sich gehen, so bekommt man das Phenylhydrazon.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 21, 1115 (1900).

<sup>2</sup> Über die Umlagerung der Phenylhydrazone in Pyrazoline vgl. Auwers mit Voss und Müller, Ber. Deutsch. chem. Ges., 41, 4230 (1908); 42, 4411 (1909).

7 g frisch destillierter Crotonaldehyd wurde in 20  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst, dann langsam, so daß die Temperatur zwischen 35 und 42° blieb, eine Lösung von 12 g Phenylhydrazin in 20  $\text{cm}^3$  Alkohol hinzugefügt. Nach zwei Stunden wurde mit stark verdünnter Essigsäure geschüttelt und das sich abscheidende Öl im Vakuum fraktioniert. Ohne wesentlichen Vorlauf gingen 10 g bei 169 bis 171° (25 mm) beziehungsweise bei 156 bis 158° (11 mm) über. Im Kölbchen blieb ein bräunliches Harz.

Auch wenn man die Alkoholmenge im Reaktionsgemisch kleiner wählt (2·5  $\text{cm}^3$  auf 1 g Crotonaldehyd), bekommt man ungefähr dasselbe Ergebnis.

Das Crotonaldehydphenylhydrazon bildet ein gelbliches Öl von eigentümlichem, unangenehmem Geruch. Das erhaltene Präparat enthielt wahrscheinlich ein wenig Methylphenylpyrazolin; denn in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, gab es mit wenig Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine rotviolette, bald verblassende Färbung.

0·1698 g gaben 0·4668 g  $\text{CO}_2$ , 0·1151 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 74·98, H 7·59%. Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$  C 74·96, H 7·56%.

Das Harz, welches bei der Darstellung des Crotonaldehydphenylhydrazons erhalten worden war, wurde im Vakuum am Sandbad destilliert. Das Destillat enthielt Phenylhydrazin, welches durch Essigsäure entfernt wurde. Das übrigbleibende Öl wurde mit Chloroform aufgenommen und destilliert. Nach einem Vorlauf gingen unter 16 mm Druck 0·6 g bei 133 bis 137°, eine weitere Menge bei 165 bis 166°, zuletzt ein zähes, übelriechendes Öl bei 240 bis 250° über; letzteres zeigte bei der Gefrierpunktsbestimmung in Benzollösung das Molekulargewicht 216.

Die Fraktion 133 bis 137° ist der Trener'sche Körper, wenn auch der Siedepunkt etwas höher gefunden wurde. Sie gibt eine starke Pyrazolinreaktion mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat.

0·2601 g gaben 0·7170 g  $\text{CO}_2$ , 0·1787 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 75·16, H 7·69%. Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$  C 74·96, H 7·56%.



**Einwirkung von Eisessig auf Crotonaldehydphenylhydrazon.**

Der Versuch wurde unternommen, weil nach Auwers, Müller und Voss Eisessig die Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde in die Pyrazoline umlagert. Im vorliegenden Falle verlief die Einwirkung aber anders.

6.5 g Crotonaldehydphenylhydrazon (Siedepunkt 169 bis 171° bei 25 mm) wurden mit 40 cm<sup>3</sup> Eisessig eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt und nach einstündigem Stehen destilliert. Nach dem Eisessig ging ein kleiner Teil (0.9 g) bei 105 bis 110° (36 mm) über, ein größerer Teil (1.5 g) bei 175 bis 177° (30 mm); der größte Teil verharzte.

Aus der Fraktion 105 bis 110° konnte durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Versetzen mit Äther das darin unlösliche Acetylphenylhydrazin erhalten werden (0.5 g, Schmelzpunkt 126 bis 127°, Mischschmelzpunkt 127°).

Ein wenig Methylphenylpyrazolin kann da gewesen sein, da diese Phenylhydrazinfraktion die Pyrazolinreaktion gab.

Die Fraktion 175 bis 177° ist wohl zweifellos unverändertes Crotonaldehydphenylhydrazon.

Durch Destillation des harzigen Rückstandes erhielt man ein Öl, welches von Krystallen durchsetzt war. Durch Waschen mit Äther konnte das Öl entfernt werden. Die zurückbleibenden Krystalle (1.5 g) schmolzen bei 125 bis 127°, mit *a, b*-Acetylphenylhydrazin gemischt bei 127°.

Bei der Behandlung des Crotonaldehydphenylhydrazons mit Eisessig trat also in der Hauptsache nur Spaltung und Verharzung ein.

**Einwirkung von Salzsäure auf Crotonaldehydphenylhydrazon.**

Eine kleine Menge des Hydrazons wurde mit verdünnter Salzsäure am Wasserbad erwärmt. Zum Teil trat Verharzung ein. Nach einer Stunde wurde filtriert und die Lösung am Wasserbad eingedampft. Nun wurde mit verdünnter Kalilauge durchgerührt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterließ ein Öl. Dieses reduzierte Fehling'sche Lösung in der Kälte, wobei Stickstoffentwicklung auftrat. Der Rest wurde in Äther gelöst und mit wenig Essigsäureanhydrid



versetzt. Bald fielen weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 125 bis 126° aus, die mit reinem *a, b*-Acetylphenylhydrazin gemischt bei 126 bis 128° schmolzen.

Mit Rücksicht auf die leichte Abspaltung des Phenylhydrazins und auf die Arbeit Trener's kann die Natur des bei 169 bis 171° (25 mm) siedenden Stoffes als Hydrazon nicht bezweifelt werden.

#### Aldol-*p*-nitrophenylhydrazon.

Zu einer warmen Lösung von 1.7 g *p*-Nitrophenylhydrazin in möglichst wenig Alkohol wurden 1.3 g Aldol hinzugefügt und 1½ Stunden auf 40 bis 50° erwärmt. Die Lösung wurde dann mit heißem Wasser bis zur Trübung verdünnt. Es schieden sich rötlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 106° aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden.

Bei langsamem Erhitzen im Anschütz'schen Apparat sinterte das Produkt bei 107° und schmolz bei 109 bis 111°, in einem auf 100° vorgewärmten Schwefelsäurebad bei 110 bis 112°.

0.2152 g gaben 0.4222 g CO<sub>2</sub>, 0.1139 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 53.51, H 5.92%. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> C 53.78, H 5.87%.

#### Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon.

0.6 g *p*-Nitrophenylhydrazin wurden in wenig heißem Alkohol gelöst, 2 cm<sup>3</sup> 50prozentiger Essigsäure, dann 0.6 g reiner Crotonaldehyd hinzugefügt. Nachdem kurze Zeit auf 60 bis 70° erwärmt worden war, ließ man erkalten; hierbei schieden sich glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 180 bis 182° (0.9 g) aus. Ist der angewendete Crotonaldehyd nicht rein, so erhält man schwarze, schwer zu reinigende krystallinische Produkte.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekam man bräunliche, bläulich glänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 184 bis 185°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer

löslich in kaltem Äthylalkohol, leichter in heißem sowie in Äther und Chloroform.

0.2319 g gaben 0.4964 g CO<sub>2</sub>, 0.1155 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 58.38, H 5.57%. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> C 58.50, H 5.41%.

### Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds.

Als durch Fraktionierung anscheinend gut gereinigter Crotonaldehyd, der in einem mit Kohlensäure gefüllten, mit Kautschukstöpsel verschlossenen Glasgefäß 3½ Monate aufbewahrt worden war, zwecks neuerlicher Reinigung nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde, ging nicht alles beim richtigen Siedepunkt des Crotonaldehyds über; ein Nachlauf ging als Öl bei ungefähr 170° unter teilweiser Zersetzung über. Als dieses Produkt nochmals, und zwar diesmal bei 16 mm destilliert wurde, zeigte sich, daß es eine Veränderung erlitten hatte; denn nach einem geringen Vorlauf ging nur ein Teil (0.85 g) bei 88 bis 95°, der größere Teil aber (1.33 g) bei 156 bis 161° über.

Die Fraktion 88 bis 95° war eine ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmem und doch auch schwach an Crotonaldehyd erinnerndem Geruch.

I. 0.1829 g gaben 0.3953 g CO<sub>2</sub>, 0.1395 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1795 g gaben in 17.98 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.258°.

Gef. C 58.92, H 8.54%, Molekelgewicht 193.5. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> C 59.36, H 8.97%, Molekelgewicht 202.

Die Fraktion 156 bis 161° war eine sehr zähe Flüssigkeit von ebenfalls nicht unangenehmem Geruch.

I. 0.2355 g gaben 0.5270 g CO<sub>2</sub>, 0.1834 g H<sub>2</sub>O.

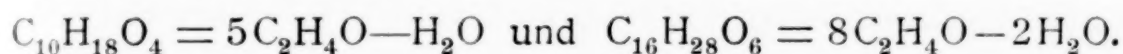
II. 0.4291 g gaben in 17.98 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.408°.

Gef. ....	C 61.02%	H 8.72%	Molekelgewicht 292.5
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> .....	61.51	7.75	312
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> .....	61.10	8.34	314
C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> .....	60.71	8.92	316

Die Formel C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, welche der Analyse am besten entspricht, ist nur durch eine Kondensation unter gleichzeitiger

Oxydation erklärbar, die Formel  $C_{16}H_{28}O_6$ , welche mit der Analyse ebenfalls gut verträglich ist, durch die Annahme einer bloßen Kondensation. Mit Rücksicht darauf, daß die Zusammensetzung des niedriger siedenden Produkts nicht auf das Eintreten einer Oxydation hindeutet, dürfte die Formel  $C_{16}H_{28}O_6$  mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Der Stoff  $C_{10}H_{18}O_4$  kann überhaupt nicht direkt aus Crotonaldehyd entstehen, der Stoff  $C_{16}H_{28}O_6$  nur unter Wasseraufnahme ( $C_{16}H_{28}O_6 = 4C_4H_6O + 2H_2O$ ). Es ist daher wahrscheinlich, daß beide Stoffe einer durch Destillation schwer abtrennbaren Verunreinigung des Crotonaldehyds ihre Entstehung verdanken. Als solche kommt Paraldehyd in Betracht. Wenn dieser bei der Destillation zu Aldehyd depolymerisiert wird und der gebildete Acetaldehyd für sich oder unter Mitwirkung des schon vorhandenen Crotonaldehyds die Aldolkondensation erleidet, so kann die Bildung der erhaltenen Stoffe nach den Gleichungen verlaufen:



Ein bei der Acetylierung des Aldols erhaltenes Monoacetat eines Stoffes  $C_{16}H_{28}O_6$  ist im vorhergehenden beschrieben worden. Wegen des großen Siedepunktunterschiedes (ungefähr  $70^\circ$ ) dieses Monoacetats von dem aus Crotonaldehyd erhaltenen Stoffe  $C_{16}H_{28}O_6$  ist es unwahrscheinlich, daß die beiden Stoffe in einer genetischen Beziehung stehen.

Mit den von Zeisel und v. Bitto<sup>1</sup> beschriebenen Kondensationsprodukten des Acetaldehyds haben die hier beschriebenen Stoffe nichts gemein, da sie sich von ihnen durch die Zusammensetzung und den verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt unterscheiden.

---

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 29, 593 (1908).

The first of these is the fact that the  
the second is the fact that the  
the third is the fact that the  
the fourth is the fact that the  
the fifth is the fact that the  
the sixth is the fact that the  
the seventh is the fact that the  
the eighth is the fact that the  
the ninth is the fact that the  
the tenth is the fact that the  
the eleventh is the fact that the  
the twelfth is the fact that the  
the thirteenth is the fact that the  
the fourteenth is the fact that the  
the fifteenth is the fact that the  
the sixteenth is the fact that the  
the seventeenth is the fact that the  
the eighteenth is the fact that the  
the nineteenth is the fact that the  
the twentieth is the fact that the  
the twenty-first is the fact that the  
the twenty-second is the fact that the  
the twenty-third is the fact that the  
the twenty-fourth is the fact that the  
the twenty-fifth is the fact that the  
the twenty-sixth is the fact that the  
the twenty-seventh is the fact that the  
the twenty-eighth is the fact that the  
the twenty-ninth is the fact that the  
the thirtieth is the fact that the  
the thirty-first is the fact that the  
the thirty-second is the fact that the  
the thirty-third is the fact that the  
the thirty-fourth is the fact that the  
the thirty-fifth is the fact that the  
the thirty-sixth is the fact that the  
the thirty-seventh is the fact that the  
the thirty-eighth is the fact that the  
the thirty-ninth is the fact that the  
the fortieth is the fact that the  
the forty-first is the fact that the  
the forty-second is the fact that the  
the forty-third is the fact that the  
the forty-fourth is the fact that the  
the forty-fifth is the fact that the  
the forty-sixth is the fact that the  
the forty-seventh is the fact that the  
the forty-eighth is the fact that the  
the forty-ninth is the fact that the  
the fiftieth is the fact that the  
the fifty-first is the fact that the  
the fifty-second is the fact that the  
the fifty-third is the fact that the  
the fifty-fourth is the fact that the  
the fifty-fifth is the fact that the  
the fifty-sixth is the fact that the  
the fifty-seventh is the fact that the  
the fifty-eighth is the fact that the  
the fifty-ninth is the fact that the  
the sixtieth is the fact that the  
the sixty-first is the fact that the  
the sixty-second is the fact that the  
the sixty-third is the fact that the  
the sixty-fourth is the fact that the  
the sixty-fifth is the fact that the  
the sixty-sixth is the fact that the  
the sixty-seventh is the fact that the  
the sixty-eighth is the fact that the  
the sixty-ninth is the fact that the  
the seventieth is the fact that the  
the seventy-first is the fact that the  
the seventy-second is the fact that the  
the seventy-third is the fact that the  
the seventy-fourth is the fact that the  
the seventy-fifth is the fact that the  
the seventy-sixth is the fact that the  
the seventy-seventh is the fact that the  
the seventy-eighth is the fact that the  
the seventy-ninth is the fact that the  
the eightieth is the fact that the  
the eighty-first is the fact that the  
the eighty-second is the fact that the  
the eighty-third is the fact that the  
the eighty-fourth is the fact that the  
the eighty-fifth is the fact that the  
the eighty-sixth is the fact that the  
the eighty-seventh is the fact that the  
the eighty-eighth is the fact that the  
the eighty-ninth is the fact that the  
the ninetieth is the fact that the  
the ninety-first is the fact that the  
the ninety-second is the fact that the  
the ninety-third is the fact that the  
the ninety-fourth is the fact that the  
the ninety-fifth is the fact that the  
the ninety-sixth is the fact that the  
the ninety-seventh is the fact that the  
the ninety-eighth is the fact that the  
the ninety-ninth is the fact that the  
the hundredth is the fact that the



# Berichtigung zu meiner Arbeit: »Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure«

von

**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

In meiner Abhandlung »Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure«<sup>1</sup> ist bei Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen wasserfreiem Alkohol und Schwefelsäure ein Rechenfehler unterlaufen. In der damals benützten Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{x^2 - m(A + S) + mAS} = (k_b - k_z)dt \quad (1)$$

worin

$$m = \frac{k_b}{k_b - k_z} = \frac{1}{1 - \frac{k_z}{k_b}}$$

ist, war irrtümlich  $\frac{k_z}{k_b} = \frac{1}{1.7}$  gesetzt worden statt  $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$ .

$m$  nimmt statt des damals mitgeteilten Wertes  $m = 2.427$  den Wert  $m = -1.429$  an. Unter Zugrundelegung des richtigen Wertes von  $m = -1.429$  ändern sich die Werte der Wurzeln  $\xi_1$  und  $\xi_2$  für den Nenner der Gleichung (1): es wird nunmehr  $\xi_1$  negativ,  $\xi_2$  positiv. Daraus resultiert, daß der Wert

$$k_b - k_z = \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1}$$

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., 17. Februar 1910.

Nr. der Tabelle	Wert von		Temperatur 40°				Nr. der Tabelle	Wert von		Temperatur 50°				Kon- zentration der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	$\xi_1$	$\xi_2$	$k_z-k_b$	$k_z$	$k_b$	$\xi_1$		$\xi_2$	$k_z-k_b$	$k_z$	$k_b$			
19	— 547·8	72·9	0·016	0·0389	0·0229	21	— 544·0	71·4	0·047	0·114	0·0671	0·46		
18	— 536·2	63·2	0·0025	0·00607	0·00357		—	—	—	—	—	0·32		
17	— 802·2	82·8	0·00098	0·00238	0·00140		—	—	—	—	—	0·24		
			—	—	—	23	— 491·1	53·3	0·0046	0·01117	0·00657	0·266		
16	— 777·7	55·5	0·00064	0·001554	0·000914	22	— 772·6	54·4	0·0026	0·00631	0·00371	0·13		
15	— 1268	62·4	0·00062	0·001506	0·000886		—	—	—	—	—	0·084		
14	— 2487	71·2	0·00077	0·00184	0·00110	20	— 248·2	68·7	0·0033	0·00801	0·00471	0·046		

wie sich durch Integration der Gleichung (1) ergibt, negativ wird, d. h. wir erhalten für  $k_z - k_b$  einen positiven Wert, was besagt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit  $k_z$  größer als die Bildungsgeschwindigkeit ist. Nachfolgende Tabelle gibt die neu-berechneten Werte von  $\xi_2$  und  $\xi_1$ , die Mittelwerte von  $k_z - k_b$ , sowie die aus der Beziehung  $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$  berechneten Einzelwerte in Abhängigkeit von der  $H_2SO_4$ -Konzentration des Reaktionsgemisches unter Hinweis auf die Tabellenummer der zitierten Arbeit wieder:

Es soll bemerkt werden, daß die Konstanz in den einzelnen Versuchsreihen meist eine bessere als früher ist. Betont soll auch werden, daß das relative Bild der seinerzeit mitgeteilten Daten dasselbe bleibt, demgemäß die damals gezogenen Schlüsse vollinhaltlich zu Recht bestehen bleiben. Nur die absoluten Werte von  $k_b$ , vornehmlich aber von  $k_z$  erfahren eine Änderung.

Durch Zugrundelegung des Wertes  $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$ , statt

$\frac{k_z}{k_b} = \frac{1}{1.7}$  ändern sich in gleichem Verhältnis auch die Werte von  $k_b + k_z$  der Tabelle 24 der zitierten Arbeit, die sich für die Geschwindigkeit der Esterbildung, beziehungsweise des Esterzerfalles in äquimolekularen Mischungen von Alkohol und Wasser ergaben. Statt des damals mitgeteilten Mittelwertes  $k_b + k_z = 0.00083$  erhält man den Wert 0.00016 im Mittel.

Hieraus und aus der Beziehung  $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$  berechnet sich  $k_b$  zu 0.000059,  $k_z$  zu 0.000101 für Esterbildung, beziehungsweise Esterzerfall in äquimolekularen Mischungen von Wasser und Alkohol.





## Über die Methylierung von Gelatine

von

**Zd. H. Skraup und B. Böttcher.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit E. Krause<sup>1</sup> gefunden, daß das Casein methoxylhaltig ist (0·80%) und auch an Stickstoff gebundenes Alkyl enthält, welches als Methyl gerechnet 1·1% beträgt.

Wird Casein, in alkoholischer Kalilauge gelöst, mit Methyljodid behandelt, so erhöht sich sowohl der Gehalt an Methoxyl als auch der von Stickstoffmethyl; der erste auf rund 2, der zweite auf rund 3·5%. Das so gewonnene methylierte Protein ist nach Abrechnung des eingetretenen Methyls in seiner Zusammensetzung vom Casein kaum verschieden und dieses gilt selbst für den Gehalt an Schwefel und Phosphor. Nach der Hydrolyse erhält man aber die krystallisierenden Spaltungsprodukte in einem anderen Verhältnis als aus dem ursprünglichen Casein. Histidin und Arginin entstehen nur in sehr geringer Menge, Lysin überhaupt nicht.

Die Methylierung des Caseins hat demnach, was die Hexonbasen betrifft, im wesentlichen dieselbe Wirkung wie die Einwirkung der salpetrigen Säure, da das bei dieser Einwirkung entstehende sogenannte Desamidocasein bei der Hydrolyse ebenfalls Arginin in geringerer Menge liefert als Casein selbst und Lysin überhaupt nicht.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1909.

Das methylierte Casein und das Desamidocasein haben weiter auch noch die Ähnlichkeit, daß sie beide kein Tyrosin geben, welches aus dem Casein selber entsteht. Dafür entsteht aus Methylcasein sowie aus dem Desamidocasein Glutaminsäure und Leucin ungefähr in derselben Menge wie aus dem Casein selber. Es ist bemerkenswert, daß bei zwei gänzlich verschiedenen Methoden dieselben Veränderungen im Proteinemolekül eintreten und es ist gerechtfertigt, vorläufig anzunehmen, daß diese Veränderungen an solchen Gruppen vor sich gehen, welche strukturell, sterisch oder auch physikalisch-chemisch, chemischen Einflüssen leichter zugänglich sind.

In dieser Abhandlung sollen die Veränderungen besprochen werden, welche bei der Methylierung der Gelatine eintreten. Es sei erwähnt, daß die Gelatine schon vor einigen Jahren in die Desamidogelatine übergeführt und für diese festgestellt worden ist,<sup>1</sup> daß bei ihrer Hydrolyse Lysin ebenso nicht entsteht wie aus dem Desamidocasein. Histidin und Arginin wurden dafür aufgefunden. Leider wurde ihre Menge damals quantitativ nicht bestimmt; die anderen Spaltungsprodukte wurden überhaupt nicht näher bestimmt und nur für das Glykokoll noch gefunden, daß es in reichlicher Menge entstehe.

Für die Methylierung der Gelatine war gradeso wie beim Casein zunächst wichtig festzustellen, ob in ihr selber schon Alkyl an Sauerstoff oder aber an Stickstoff gebunden sei. Es ist tatsächlich der Fall. Sie enthält 0·35%  $\text{CH}_3\text{O}$  und 1·1% Stickstoffmethyl. Der Gehalt an Stickstoffmethyl ist ungefähr so groß wie im Casein (1·1%), der Methoxylgehalt kleiner wie im Casein (1·1%). In der methylierten Gelatine wurden rund 2% Methoxyl und 4·1% Stickstoffmethyl gefunden, also wieder fast dieselben Werte wie im methylierten Casein, in welchem 2% beziehlich 3·4% gefunden wurden. Also auch bei der Gelatine tritt beim Behandeln mit Jodmethyl Methyl ein.

Bei der Elementaranalyse wurde der Kohlenstoffgehalt etwas höher, der Stickstoffgehalt etwas niedriger gefunden als in der Gelatine, der Schwefelgehalt beträgt aber nur die Hälfte

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 653 (1906).

von dem in der Gelatine. Daß beim Methylieren des Caseïns der Schwefelgehalt und auch der Phosphorgehalt dafür nicht geändert wurde, ist schon früher erwähnt worden.

Bei der Hydrolyse der Methylgelatine zeigte sich, daß ebenso wie beim methylierten Caseïn Lysin überhaupt nicht auftritt und Histidin und Arginin nur in Mengen, die etwa 10% jener betragen, welche die Gelatine selbst liefert.

Von den anderen Spaltungsprodukten der Gelatine wurden Glykokoll, Alanin, Leucin, Pyrrolidincarbonensäure und Phenylalanin wiedergefunden, von Glykokoll sogar mehr als sonst aus der Gelatine erhalten wird. Ganz abweichend von dem Befund bei dem Caseïn, welches nach der Methylierung ebensoviel Glutaminsäure liefert als im unveränderten Zustand, konnte aus der methylierten Gelatine Glutaminsäure nur in sehr geringer Menge und erst nach einem modifizierten Verfahren erhalten werden. Dieses ist sehr auffallend. Um zu erfahren, ob nicht eine Abspaltung von Glutaminsäure durch das Kaliumhydroxyd im Verlauf der Methylierung stattfindet, haben wir Gelatine unter ganz denselben Umständen wie bei der Methylierung mit alkoholischer Kalilauge nur mit dem Unterschied behandelt, daß eine dem Jodmethyl äquivalente Menge von Essigsäure allmählich zufließ. Ebenso wie nach der Methylierung wurde sodann mit Ammonsulfat ausgesalzen und das so erhaltene Protein mit Salzsäure hydrolysiert. Es entstand dieses Mal Glutaminsäure ungefähr in derselben Menge wie aus der ursprünglichen Gelatine. Infolgedessen ist der Schluß zulässig, daß nicht eine sekundäre Alkaliwirkung, sondern die Methylierung als solche das so bedeutende Zurücktreten der Glutaminsäure bewirkt. Es ist nicht gelungen, eine methylierte Glutarsäure aufzufinden und es ist deshalb nicht bewiesen, daß eine solche entstanden ist. Andererseits liegt aber auch kein Grund vor, dieses unbedingt in Abrede zu stellen. Selbst wenn das aber der Fall wäre, bleibt es von Interesse, daß Caseïn und Gelatine bei der Methylierung beide eine Veränderung ihrer Hexonbasen erfahren, beide keine Veränderung im Leucinrest etc. aufweisen, daß, während Caseïn im Glutaminsäurerest auch nicht verändert wird, dieses bei der Gelatine dagegen der Fall ist.



Soweit man berechtigt ist, aus den angeführten Ähnlichkeiten abzuleiten, daß jene Gruppen, welche die Hexonbasen, vor allem das Lysin enthalten, dem chemischen Eingriff der Methylierung leichter zugänglich sind als die Gruppen, welche das Leucin etc. enthalten, ebenso berechtigt ist man zu folgern, daß der Rest der Glutaminsäure in der Gelatine anders angeordnet ist als im Casein, daß er in der Gelatine vor chemischen Eingriffen weniger geschützt ist als in dem Casein.

### Experimenteller Teil.

#### Gelatine.

Gelatine löst sich in alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte bei anhaltendem Schütteln relativ leicht. In 20  $\text{cm}^3$  einer zehnprozentigen, absolut alkoholischen Kalilauge lassen sich 8 g Gelatine auflösen. Dementsprechend wurden je 50 g käufliche feingeschnittene Gelatine in 125  $\text{cm}^3$  Alkohol, der 13 g Kaliumhydroxyd enthielt, eingetragen und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war bis auf geringe Reste, von denen abgegossen werden konnte, alles gelöst. Hierauf wurden 50 g Jodmethyl zugefügt und unter Schütteln am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht, was nach ungefähr 2 Stunden der Fall war. Sodann wurden 13 g KOH in 25  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst und wieder 50 g Jodmethyl zugefügt und wieder bis zur Neutralität erwärmt, was dieses Mal länger, 4 bis 5 Stunden, dauerte. Während der Einwirkung von Jodmethyl scheidet sich eine ölige Masse ab, die aber durch Zusatz von wenig Wasser (25 bis 30  $\text{cm}^3$ ) in Lösung geht. Beim Kochen war Ammoniakentwicklung nicht wahrzunehmen. Sie ist deutlich zu konstatieren, wenn statt absolutem Alkohol wasserhältiger Weingeist genommen wird.

Es wurde hierauf abdestilliert, bis das Destillat sich beim Vermischen mit Wasser nicht mehr trübte (Jodmethyl), am Wasserbad in einer Schale der Alkohol möglichst vertrieben, dann in 500  $\text{cm}^3$  Wasser aufgelöst und 190 g Ammoniumsulfat eingetragen. Es entstand eine weiße Fällung, von der nach dem Erkalten leicht abgegossen werden konnte und die



noch sechsmal hintereinander wieder in der gleichen Menge Wasser gelöst und mit Ammoniumsulfat ausgefällt wurde. Zu den ersten Ausfällungen wurde gewöhnliches, zu den letzten absolut reines Salz verwendet. Der Nachweis, daß die anorganischen Salze vollständig entfernt sind, erfolgte mit derselben kleinen Modifikation, die der eine von uns mit E. Krause<sup>1</sup> beschrieben hat. Die allererste Fällung wog 127 g, die zweite 67 g, die letzte 60 g, die Veränderung bei den späteren Fällungen war demnach so gut wie Null.

Die letzte Fällung wurde heiß in 1 l Wasser gelöst, reines Barytwasser zugefügt, bis die Fällung nicht mehr zunahm und der Überschuß von Baryt mit Kohlendioxyd ausgefällt. Auch hier hat es sich, um das häufige Schäumen zu vermeiden, zweckmäßig erwiesen, das Gas in geschlossene Gefäße einzuleiten. Spuren von Barium blieben in Lösung. Da aus kolloidaler Lösung solche letzten Reste äußerst schwer und kaum sicher ausfällbar sind, haben wir jenes weiter nicht berücksichtigt. Bei den Analysen kommen wir darauf noch zurück. Die von den Barytsalzen filtrierte Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck eingedampft und zur Trockne gebracht.

Das Reaktionsprodukt ist eine gelbliche amorphe Masse, die gepulvert nahezu weiß ist. Die Ausbeuten schwanken etwas. Bei Verarbeitung von je 300 g Gelatine erhielten wir einmal 105 g, das anderemal 150 g. Abgesehen von der Quantität fanden wir auch sonst kleine Differenzen im Methylgehalt. Sie waren eben so gering, daß wir die Hydrolyse mit dem Gemisch beider Substanzen und nicht mit jeder einzelnen ausführten. Um über den Methylgehalt der hier beschriebenen Substanz ein Urteil zu gewinnen, haben wir von der Gelatine, die wir verwendet haben, den Gehalt an Methoxyl und Stickstoffmethyl bestimmt. Die Gelatine wurde im Vakuum bei 110° getrocknet, wobei sie gewichtskonstant wurde. Bei höherer Temperatur (über 130°) tritt Bräunung und mit ihr wohl im Zusammenhang stete Gewichtsabnahme ein.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 447 (1909).

**Methoxyl.**

0·9802 g gaben 0·0279 g AgJ = 0·38% OCH<sub>3</sub>  
 0·3315 g » 0·0221 g » = 0·31% »

**Methylimid.**

0·8182 g bis 230° 0·0346 g AgJ = 0·27% CH<sub>3</sub>  
 weiter » 310° 0·0211 g » = 0·17% »  
 » » 330° 0·0632 g » = 0·49% »  
 » » 330° 0·0276 g » = 0·21% »  
 Summe 1·14% CH<sub>3</sub>

Über 330° keine Abscheidung von AgJ.

0·307 g bis 230° 0·0491 g AgJ = 0·31% CH<sub>3</sub>  
 weiter » 310° 0·0319 g » = 0·20% »  
 » » 330° 0·0535 g » = 0·33% »  
 » » 330° 0·0354 g » = 0·22% »  
 Summe 1·06% CH<sub>3</sub>

Höher erhitzt kein AgJ mehr.

Demnach enthält die käufliche Gelatine im Mittel 0·35% OCH<sub>3</sub> und 1·10% Stickstoffmethyl.

**Methylierte Gelatine.**

Wie schon erwähnt, wurde die Substanz zweier verschiedenen Darstellungsoperationen analysiert. Die Trocknung erfolgte im Vakuum bei 110° durch 4 bis 5 Stunden. Die getrocknete Substanz ist äußerst hygroskopisch. Die beiden analysierten Substanzen sind bei Anführung der Analysendaten mit *A* und *B* bezeichnet. Die Probe auf einen Jodgehalt verlief negativ.

**Methoxyl.**

*A* 0·9674 g gaben 0·1698 g AgJ = 2·32% OCH<sub>3</sub>  
 0·9038 g » 0·1435 g » = 2·10% »  
*B* 1·0304 g » 0·1447 g » = 1·85% »  
 1·1713 g » 0·1717 g » = 1·90% »

**Stickstoffmethyl.**

*A* 0·9038 g erhitzt bis 230° 0·2282 g AgJ = 1·62% CH<sub>3</sub>  
 weiter » 310° 0·2854 g » = 2·02% »  
 » » 330° 0·0631 g » = 0·45% »  
 » » 330° 0·0347 g » = 0·25% »  
 über 330° 0·0  
 Summe 4·34% CH<sub>3</sub>

<i>B</i>	0.8516 g	erhitzt bis 230°	0.3685 g	AgJ = 2.77%	CH <sub>3</sub>
		weiter >	310° 0.0936 g	> = 0.70%	>
		>	330° 0.0406 g	> = 0.31%	>
		über 330°	0.0		
				Summe	3.78% CH <sub>3</sub>

## Elementaranalysen.

<i>A</i>	0.1896 g	gaben	0.3619 g	CO <sub>2</sub> und	0.1144 g	H <sub>2</sub> O.
	0.2219 g	>	0.4235 g	>	0.1329 g	>
	0.2226 g	>	35.4 cm <sup>3</sup>	N bei <i>t</i> = 23° und	736 mm.	
	1.0488 g	>	0.0175 g	Ba SO <sub>4</sub> .		
<i>B</i>	0.1394 g	>	0.2558 g	CO <sub>2</sub> und	0.0801 g	H <sub>2</sub> O.
	0.2760 g	>	0.5254 g	>	0.1647 g	>
	0.1527 g	>	23.0 cm <sup>3</sup>	N bei <i>t</i> = 20° und	757 mm.	
	1.0897 g	>	0.0118 g	Ba SO <sub>4</sub> .		
	1.0025 g	>	0.0201 g	>		

In 100 Teilen:

	<i>A</i>				<i>B</i>				
C ....	52.05	51.95	—	—	52.06	52.03	—	—	—
H ....	6.75	6.68	—	—	6.67	6.69	—	—	—
N ....	—	—	17.76	—	—	—	17.5	—	—
S ....	—	—	—	0.24	—	—	—	0.15	0.20

Ein Vergleich der Zahlen für *A* und *B* ergibt, daß die elementare Zusammensetzung die gleiche ist. Die Substanz *A* gab etwas höhere Zahlen für Methoxyl und Stickstoffmethyl; die Differenzen liegen aber noch in der Grenze der Versuchsfehler.

Die Schwefelbestimmungen wurden nach Mörner durch Erhitzen mit Ätzkali und Salpeter im Nickeltiegel vorgenommen.

Wie schon erwähnt, enthielten die Präparate kleine Mengen von Baryt. 0.7325 g hinterließen verascht 0.0019 g Rückstand, der mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Wasser ausgekocht dann 0.0021 g betrug, was einem Prozentgehalt von 0.02 Ba entspricht. Es ist anzunehmen, daß bei der Schwefelbestimmung die Menge von Schwefel, die dem Bariumgehalt äquivalent ist, verloren geht, wir haben deshalb bei Berechnung des Prozentgehaltes von Schwefel in *A* diese Mengen auch in Rechnung gebracht.

Vergleicht man die Analysendaten für die käufliche Gelatine mit der von uns erhaltenen methylierten Gelatine, so zeigt sich:



In 100 Teilen:

	Gelatine	Methylierte Gelatine
C.....	51·45	52·06
H.....	7·08	6·67
N.....	18·18	17·50
S.....	0·46	0·23
OCH <sub>3</sub> .....	0·35	2·04
NCH <sub>3</sub> .....	1·10	4·06

Die methylierte Gelatine ist, wie man sieht, nicht nur reicher an Methyl in den beiden Formen, sondern auch etwas reicher an Kohlenstoff, dafür etwas ärmer an Stickstoff und von Schwefel enthält sie nur die Hälfte.

### Hydrolyse der Methylgelatine.

100 g der Methylgelatine (Gemisch der Präparate A und B), enthaltend 92 g Trockensubstanz, wurden mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler 8 Stunden gekocht, von ungelösten Flocken filtriert, auf ein Drittel des Volumens eingedampft, mit Salzsäuregas gesättigt und im Eisschrank 4 Tage belassen. Nach dem Erkalten wurde mit Glutaminsäurechlorhydrat geimpft. Trotz Schütteln und Reiben trat Krystallisation nicht ein, während Gelatine unter den gleichen Verhältnissen sehr erhebliche Mengen Glutaminsäure liefert.

Nach diesem negativen Befund wurde zum Syrup gedampft und nach der Vorschrift von E. Fischer zweimal verestert. Es begann nach dem Erkalten bald Krystallisation, welche durch fünftägiges Stehen im Eisschrank gefördert wurde.

Das Rohgewicht der Krystallisation betrug 29·6 g. Sie war im Äußeren der Glykokollverbindung, welche bei analoger Verarbeitung aus Eiweißstoffen sonst entsteht, sehr ähnlich, es fiel aber das relativ hohe Gewicht auf. Da es nicht unmöglich erschien, daß diese Gewichtsvermehrung daher rührt, daß das in der Gelatine vorhandene Glykokoll mehrfach methyliert worden sei, wurde die Substanz einer fraktionellen Krystallisation aus Alkohol unterworfen, bei welcher die schwieriger krystallisierende Mutterlauge immer wieder neu esterifiziert und gefärbte Lösungen mit Tierkohle entfärbt wurden. Auf



diese Art wurden fünf Fraktionen gewonnen, deren erste und letzte analysiert wurden.

Erste Fraktion Fusionspunkt  $144^{\circ}$ .  $0.2364\text{ g}$  gaben  $0.2445\text{ g}$  Ag Cl.

Fünfte Fraktion Fusionspunkt  $144^{\circ}$ .  $0.1857\text{ g}$  gaben  $0.1926\text{ g}$  Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$	Gefunden	
		I	II
Cl .....	25.4	25.57	25.64

Die Krystallisation besteht demnach ausschließlich aus der Salzsäureverbindung des Glykokollesters. Warum sie in größerer Menge auskrystallisierte, als es sonst der Fall ist, wenn unveränderte Gelatine verarbeitet wird, ist schwer zu erklären. Vielleicht verhindern methylierte Begleitstoffe das Auskrystallisieren weniger als die nicht methylierten. Die Mutterlauge der Rohkrystallisation von Glykokollester wurde nochmals auf Glutaminsäure geprüft. Zu diesem Behufe wurde sie, mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt, anhaltend gekocht, dann stark eingedampft und mit Salzsäuregas gesättigt.

Nach vierzehntägigem Stehen im Eisschrank hatte sich eine sehr geringe Krystallisation ( $0.5\text{ g}$ ) gebildet. Es war das kein Chlorammonium, denn mit Barytwasser gekocht, wurde kein Ammoniak abgespalten. Nach Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure, Entfärben mit Tierkohle und Eindampfen wurden nahezu farblose Krystalle ( $0.2\text{ g}$ ) erhalten, die bei  $186$  bis  $187^{\circ}$  sich verflüssigten und nach dem Chlorgehalt salzsaure Glutaminsäure waren.

$0.1547\text{ g}$  gaben  $0.1239\text{ g}$  Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{Cl}$	Gefunden
Cl .....	19.3	19.8

Wie später noch erwähnt wird, fand sich eine weitere kleine Menge von Glutaminsäure in den Rückständen der Esterdestillation. Selbst wenn diese in Rechnung gezogen wird,

ist die Ausbeute von Glutaminsäure aus methylierter Gelatine viel geringer als aus der Gelatine selber.

Diese Minderausbeute läßt sich unter anderem auch durch die Annahme erklären, daß beim Erwärmen der Gelatine mit alkoholischer Kalilauge eine Spaltung derart erfolgt, daß die Glutaminsäure als solche oder in Form eines größeren Komplexes austritt und in die Mutterlaugen der Fällungen durch Ammonsulfat übergeht.

Um dieser Möglichkeit näher zu treten, wurde Gelatine (50 g) unter denselben Bedingungen wie bei der Methylierung mit 125  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol, der 13 g KOH enthielt, zunächst 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Während dieser Zeit tropfte Essigsäure sehr langsam zu, deren Menge äquivalent war der des Jodmethyls, welches bei der Methylierung verwendet wird. Hierauf wurden die früher angegebenen Mengen von Ätzkali und absolutem Alkohol wieder zugefügt und 5 Stunden gekocht, während welcher Zeit wieder Essigsäure zutropfte. Die weitere Verarbeitung war ganz gleich der nach der Methylierung. Es wurden im ganzen 200 g Gelatine verarbeitet und nach viermaligem Aussalzen mit Ammonsulfat 44.2 g trockene Substanz erhalten. Die Ausbeute an aussalzbarem Eiweiß, hier 22 g, ist demnach geringer wie sie nach erfolgter Methylierung war (bis 50%).

Diese Substanz wurde nun genau in derselben Art wie die methylierte Gelatine mit Salzsäure hydrolysiert und weiter behandelt. Hier trat im Eiskasten schon nach 4 Stunden Krystallisation ein und nach 1 Tag war die Masse erstarrt. Nach fünftägigem Stehen wurde filtriert und 7.1 g Trockensubstanz erhalten, die alle Eigenschaften des Chlorhydrats der Glutaminsäure hatte.

Das Filtrat von der Glutaminsäure gab verestert 4.1 g Chlorhydrat des Glykokollesters und aus dessen Mutterlauge wurden in weiterer Anwendung der Methode von E. Fischer die Ester gewonnen und im Vakuum destilliert.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Rechnet man auf Prozente um und vergleicht man diese mit den Prozentzahlen, die sich aus den Fischer'schen Zahlen für Gelatine ergeben, so treten große Unterschiede auf, die schwer zu erklären sind.

Bis 55°	gingen über	3·45 g
55 bis 100°	»	11·95 g
100 » 130°	»	6·15 g
130 » 160°	»	4·80 g
Rückstand		5 g

Das Filtrat von der geringen Krystallisation von Glutaminsäure, aus der methylierten Gelatine erhalten, wurde nun neuerdings zweimal verestert. Glykokoll schied sich nicht mehr ab. Die freien Ester wurden mit NaOH und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgeschieden und schließlich im Vakuum destilliert. Es ging über:

	Prozente		E. Fischer
Bis 55°	2·1 g	2·3	5·2
55 bis 100°	14·8 g	16·1	16·5
100 » 130°	9·7 g	10·5	3·3
130 » 160°	4·5 g	4·9	2·3
Rückstand	10·0 g	33·8	27·3

Die Estermengen sind von jenen, die aus der Gelatine von E. Fischer erhalten werden, nicht auffallend verschieden. Siehe dagegen die frühere Anmerkung.

Die Fraktion bis 55° hinterließ, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht, eine sehr kleine Menge Substanz. Sie bestand also im wesentlichen aus Alkohol. Fraktion 55 bis 100°. Die Hauptmenge ging gegen 55° über. Sie wurde in gleicher Weise behandelt und gab drei aufeinanderfolgende Krystallisationen 1·4 g, 0·95 g und 0·75 g und endlich einen ganz geringfügigen Abdampfückstand.

Die Krystallisation wurde durch abgestuftes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

Skraup und Böttcher			E. Fischer
40 bis	55°	7·8	5·2
55 »	100°	27·0	16·5
100 »	130°	13·9	3·3
130 »	160°	10·9	2·4
		59·6	27·4



Krystallisation 1 (Fusionspunkt  $240^{\circ}$ ):

0·1994 g gaben 0·2957 g  $\text{CO}_2$  und 0·1430 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Nochmals umkrystallisiert:

0·1033 g gaben 0·1531 g  $\text{CO}_2$  und 0·0727 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

## In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	Gefunden	
		I	II
C .....	40·45	40·44	40·42
H .....	7·87	8·02	7·87

Die anderen Krystallisationen wurden vorerst mit Alkohol ausgekocht. Unlöslich 1·5 g. Der Alkohol hinterließ 0·2 g krystallisierte Substanz.

Der in Alkohol unlösliche Teil ist der Hauptmenge nach wieder Alanin.

0·1507 g gaben 0·2160 g  $\text{CO}_2$  und 0·1035 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

## In 100 Teilen:

	Gefunden
C .....	39·2
H .....	7·6

Fraktion bis  $130^{\circ}$ . Verseifung mit Baryt. Das unlösliche Barytsalz hinterließ mit Schwefelsäure gekocht nur sehr geringe Mengen. Ob Asparaginsäure vorliegt, war nicht zu entscheiden. Das barythältige Filtrat, von Baryt mit Schwefelsäure befreit, gab eine Reihe von Krystallisationen und einen Syrup, der mit einem ähnlichen Syrup der nächst höher siedenden Fraktion vereinigt wurde.

Die erste und dritte der Krystallisationen wurde analysiert.

0·1537 g gaben 0·3014 g  $\text{CO}_2$  und 0·1341 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1054 g gaben 0·1962 g  $\text{CO}_2$  und 0·0872 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

## In 100 Teilen:

	Leucin berechnet	Gefunden	
		I	II
C .....	54·96	53·48	50·77
H .....	9·92	9·76	9·26



Die überwiegende Hauptmenge der krystallisierenden Substanz ist demnach Leucin.

Fraktion 130 bis 160°. Sie wurde in Wasser gelöst und zum Nachweis von Phenylalanin mit Petroläther extrahiert. Dieser lieferte nur kleine Mengen (0·1 bis 0·25 g) eines krystallinischen Chlorhydrats, das mit Chromsäure dem Geruch nach Phenylacetaldehyd gab. Hierauf wurde mit Baryt verseift und dieser dann mit Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat dunstete syrupös ein; es wurde zur Trennung von Pyrrolidincarbonsäure von anderen Leucinsäuren in üblicher Art wiederholt mit Alkohol behandelt.

Der alkohollösliche Teil wurde mit dem alkohollöslichen Syrup der niedriger siedenden Esterfraktion vermennt und in das Kupfersalz verwandelt. Es wurde das in Alkohol schwerlösliche Kupfersalz der racemischen Pyrrolidincarbonsäure erhalten, welches mit Schwefelwasserstoff in die freie Säure verwandelt wurde, diese mit Alkohol nochmals von Aminosäuren befreit und wieder in das Kupfersalz übergeführt. Erhalten 0·9 g.

0·2348 g gaben 0·0650 g CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4N_2Cu$	Gefunden
Cu .....	21·8	22·1

Das erste Filtrat vom racemischen Kupfersalz wurde in bekannter Weise auf die Phenylisocyanatverbindung der aktiven Pyrrolidincarbonsäure, beziehungsweise ihr Anhydrid verarbeitet.

Die umkrystallisierte Substanz (1·4 g) gab den Fusionspunkt 139 bis 140°, während E. Fischer für die reine Substanz 143° angibt. Auch bei der Analyse zeigte sich ein nicht unerhebliches Plus an Stickstoff.

0·1702 g gaben 20·4 cm<sup>3</sup> N bei 17·5° und 745 mm.

0·1907 g gaben 23·2 cm<sup>3</sup> N bei 17° und 739 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2$	Gefunden	
		I	II
N .....	12·96	13·78	13·90

Nochmals umkrystallisiert:

0·1408 g gaben 0·3447 g CO<sub>2</sub> und 0·0704 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C .....	66·67	66·77
H .....	5·57	5·59

Es ist aber doch sicher, daß die aktive Pyrrolidincarbon-säure vorliegt.

Der Rückstand der Esterdestillation, 10 g, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Behandeln mit einem Gemenge von Zinnchlorür und Bleiacetat, schließlich Schwefelwasserstoff entfärbt und zum Syrup gedampft. Nach einigen Tagen waren im Eisschrank sehr unreine Krystalle (2·5 g) entstanden, die, durch Umkrystallisieren gereinigt, 1 g wogen. Sie hatten das Ansehen des Chlorhydrates der Glutaminsäure und auch ungefähr deren Zusammensetzung.

0·1642 g gaben 0·1935 g CO<sub>2</sub> und 0·0821 g H<sub>2</sub>O.

0·1221 g gaben 0·0964 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub> Cl	Gefunden
C .....	32·7	32·14
H .....	5·45	5·59
Cl .....	19·3	19·9

Aus dem Rest wurde mit Silberoxyd das Chlor genau gefällt, die nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren erhaltene Säure schmolz bei 196 bis 197° (unkorr.).

Die Salzmasse, welche beim Ausschütteln der Ester mit Äther abfällt, wurde in etwas überschüssiger Salzsäure gelöst und durch wiederholtes Eindampfen und Extrahieren mit Alkohol die organische Substanz von den Alkalichloriden tunlichst befreit. Als dann die konzentrierte Lösung, welche die organischen Verbindungen enthielt, mit Salzsäuregas gesättigt wurde, hatte sich auch nach 40tägigem Stehen im Eisschrank nichts abgeschieden.

#### Hexonbasen.

Es war nach den früheren Erfahrungen beim Casein nicht unwahrscheinlich, daß auch bei der Gelatine durch Methylierung

eine Veränderung der Hexonbasen erfolgt. Um experimentell sicher zu gehen, wurde auch hier die Kossel-Kutscher'sche Methode an der Gelatine selber eingeübt. Es wurden 30 g verwendet und die modifizierte Methode<sup>1</sup> in Anwendung gebracht. Die einzige Abweichung war die, daß zur ersten Fällung von Histidin und Arginin nicht Silbersulfat, sondern frisch gefälltes Silberoxyd in die etwas überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung eingetragen wurde.

Es wurde erhalten:

	Gefunden	Erfahrungsgemäß
Histidinchlorhydrat 0·23 g, Histidin in Prozenten	0·6	0·4
Argininnitrat 2·95 g, Arginin in Prozenten . . . . .	8·3	9·3
Lysinpikratumkrystallisiert, Zersetzungspunkt 254 bis 255°, 2·95 g, Lysin in Prozenten . . . . .	4·6	6·0

Die gefundenen Werte stimmen also annähernd mit jenen überein, die im Cohnheim'schen Buch angegeben sind.

### Methylgelatine.

Es wurden 30 g (entsprechend 28 g Trockensubstanz) mit 180 g Wasser und 90 g konzentrierter Schwefelsäure 14 Stunden gekocht, im übrigen verfahren wie bei der Gelatine angegeben ist. Im Laufe der Operation fiel schon die relativ kleine Menge der Silberniederschläge auf. Von rohem Histidinchlorhydrat wurden 0·04 g, entsprechend einem Histidin-gehalt von 0·01%, erhalten, von Argininnitrat 0·25 g, entsprechend 0·9% Arginin.

Das Phosphorwolframat, welches das Lysin enthalten sollte, wurde in üblicher Weise auf das Pikrat verarbeitet. Es fiel ein nicht krystallisierendes Öl aus. Weder durch partielles Extrahieren mit Alkohol, noch sonst war es zum Krystallisieren zu bringen. Auch die alkoholische Lösung, aus der es ausfiel, gab keine Krystalle. Man kann deshalb annehmen, daß Lysin nicht vorhanden, das in der Gelatine existierende Lysin demnach bei der Methylierung verändert worden ist.

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiol. Chemie, 38, 39 (1903).

**Farbenreaktionen.**

Je 1.5 g käuflicher Gelatine und Methylgelatine wurden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst; gleiche Volumen der zwei Lösungen wurden mit genau abgemessenen Mengen der Reagentien vermischt. Die Biuretreaktion, die Reaktionen mit  $\alpha$ -Naphthol und Thymol treten in vollständig gleicher Weise ein. Nur bei der Xanthoproteinreaktion war ein kleiner Unterschied zu bemerken. Die Methylgelatine gab eine deutlichere Gelbfärbung und auf Zusatz von Ammoniak war bei ihr der Farbumschlag in Rot viel lebhafter.



## Zur Kinetik der Bildung von Methylschwefelsäure und Dimethyläther

von

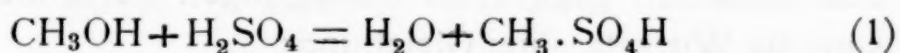
R. Kremann und H. Neumann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

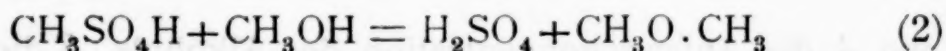
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns über die Geschwindigkeit der Bildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berichtet, sowie über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Äthylalkohol aus Äthylschwefelsäure unter Bildung von Äthyläther.<sup>1</sup> Es lag nun ein gewisses Interesse in stöchiometrischer Beziehung vor, die Geschwindigkeit der analogen Reaktion mit Methylalkohol zu studieren.

Nach den bisherigen Erfahrungen war anzunehmen, daß die Bildung von Methylschwefelsäure nach:



ceteris paribus schneller als die analoge Bildung von Äthylschwefelsäure und die Bildung von Dimethyläther nach:



schneller als die analoge Bildung von Diäthyläther vonstatten gehen würde.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche bestätigten diese Vermutung vollends. Ferner wurde ein analoges starkes Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der Methylschwefelsäure mit der Schwefelsäurekonzentration beobachtet wie seinerzeit bei der Äthylschwefelsäurebildung. Desgleichen

<sup>1</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 17. Februar 1910.

wurde bei der Dimethylätherbildung eine enorme, katalytisch verzögernde Wirkung durch das durch die Reaktion gebildete Wasser ebenso wie bei der Äthylätherbildung konstatiert. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Methylschwefelsäurebildung ist jedoch etwas kleiner als der der Äthylschwefelsäurebildung (3·0) und beträgt 2·6 im Mittel.

## Experimentelles.

### 1. Methylschwefelsäurebildung bei 40 und 50°.

Verschiedene, für jede Versuchsreihe gleiche Mengen von absolutem Methylalkohol und durch Ausfrieren gereinigte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden in Glasphiolen eingeschlossen, im Thermostat bei 40, beziehungsweise 50° erwärmt und die Bildung von Methylschwefelsäure titrimetrisch verfolgt. Folgende Tabellen (1 bis 3) geben die Versuchsdaten wieder. Alles ist in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung ausgedrückt.

Die Geschwindigkeitskonstante

$$k_b - k_z = \frac{2 \cdot 3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \cdot \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{\xi_1 (\xi_2 - x)}$$

Spalte 6 der Tabellen ( $k_b$  = Teilgeschwindigkeit der Bildung,  $k_z$  = Teilgeschwindigkeit des Zerfalls des Esters) wurde nach den seinerzeit gegebenen Darlegungen berechnet;  $\xi_1$  und  $\xi_2$  sind die Wurzeln einer Gleichung:

$$x = \frac{m(A+S)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{m(A+S)}{2}\right)^2 - mAS},$$

wo  $A$  die Anfangskonzentration des Alkohols,  $S$  die Anfangskonzentration der Schwefelsäure und  $m = \frac{1}{1 - \frac{k_z}{k_b}} = \frac{1}{1 - K}$

ist.  $K$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1, die sich aus den zur Zeit  $t = \infty$  im Gleichgewicht vorhandenen Mengen der Tabellen 1 bis 3 zu 1·4 im Mittel berechnet.<sup>1</sup> Da  $\xi_1$  negativ

<sup>1</sup> Für die Gleichgewichtskonstante der Äthylschwefelsäurebildung war seinerzeit 1·7 im Mittel gefunden worden.

Tabelle 1.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.275 \text{ g} = 133.0 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar}$ ;Molzahl:  $M_z = 1227$ .  $\xi_1 = -3181.6$ . $\text{CH}_3\text{OH} = 3.50 \text{ g} = 1094.0 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar}$ ;Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.108$ .  $\xi_2 = 115.6$ .

Zeit in Minu- ten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Umge- setzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_z - k_b =$ $= \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{\xi_1 (\xi_2 - x)}$	$k'_z - k'_b$
0	133.0	0.0	—	—	—	0.00063
18	130.2	5.6	-3186.6	110.0	0.00115	
65	123.6	18.8	-3200.4	96.8	0.00113	
95	119.7	26.6	-3208.2	89.0	0.00113	
120	116.9	32.2	-3213.8	83.4	0.00112	
185	109.6	46.8	-3228.4	68.8	0.00116	
240	105.4	55.2	-3236.8	60.4	0.00111	
420	93.5	79.0	-3260.6	36.6	0.00112	
$\infty$	76.0	114.0	—	—	—	

Tabelle 2.

Versuchstemperatur 50°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.280 \text{ g} = 133.7 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar}$ ;Molzahl:  $M_z = 1227.7$ .  $\xi_1 = -3184.2$ . $\text{CH}_3\text{OH} = 3.50 \text{ g} = 1094.0 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar}$ ;Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.108$ .  $\xi_2 = 114.8$ .

Zeit in Minu- ten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Umge- setzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_z - k_b =$ $= \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{\xi_1 (\xi_2 - x)}$	$k'_z - k'_b$
0	133.7	0.0	—	—	—	0.0026
60	110.9	45.6	-3229.8	69.2	0.00346	
90	105.0	57.4	-3241.6	57.4	0.00316	
143	92.1	83.2	-3267.4	31.6	0.00368	
285	81.6	104.2	-3288.2	10.6	0.00338	
360	80.0	107.4	-3291.6	7.4	0.00308	
$\infty$	77.0	113.4	—	—	—	

Tabelle 3.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.54 \text{ g} = 157.2 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar}$ ;Molzahl:  $M_z = 452.4$ .  $\xi_1 = -1226.5$ . $\text{CH}_3\text{OH} = 0.9445 \text{ g} = 295.2 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar}$ ;Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.35$ .  $\xi_2 = 95.5$ .

Zeit in Minu- ten	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Umge- setzte Menge $x$	$\xi_2 - x$	$\xi_1 - x$	$k_z - k_b =$ $= \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$	$k'_z - k'_b$
0	157.2	—	—	—	—	
4	152.5	9.4	-1235.9	86.1	0.0111	
11	145.3	23.8	-1250.3	71.7	0.0111	
22	135.3	43.8	-1270.3	51.7	0.0118	0.0051
40	126.7	61.0	-1287.5	34.5	0.0106	
69	116.6	81.2	-1308.0	14.3	0.0114	
$\infty$	109.6	95.2	—	—	—	

Tabelle 4.

Methylalkohol =  $3.65 \text{ g} = 1139 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ molar} = b$ . Versuchstemperatur 100°.

Zeit in Stunden	Titer in Kubik- zenti- meter $1/10 \text{ molar}$	Titer- abnahme $n$	$k = \frac{2.3(a+b)}{t b} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \right.$ $\left. + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a} + \sqrt{n}}{\sqrt{a} - \sqrt{n}} \right\}$	$k_1 = \text{Geschwin-}$ digkeits- konstante der Äthyläther- bildung
0	20.0	—	—	—
72	22.7	2.7	0.0375	0.026
170	25.0	5.0	0.0227	0.014
240	25.4	5.4	0.0169	0.011
504	27.9	7.9	0.0105	0.006



ist, erhält man statt für  $k_b - k_z$ , für  $k_z - k_b$  einen positiven Wert, d. h.  $k_z > k_b$ . Man sieht, daß die Werte von  $k_z - k_b$  und damit deren Teilwerte ziemlich gute Konstanz aufweisen.

Beim Vergleich mit den Werten  $k'_z - k'_b$  für die Äthylschwefelsäurebildung, die aus den früheren Mitteilungen<sup>1</sup> für gleiche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Anfangskonzentration interpolatorisch ermittelt wurden und in Spalte 7 der Tabellen eingetragen sind, sieht man, daß die Bildung und Zerfallgeschwindigkeit von Methylschwefelsäure *ceteris paribus* größer sind als die der Äthylschwefelsäure. Der Temperaturkoeffizient pro  $10^\circ$  beträgt 2·6.

## 2. Die Methylätherbildung bei $100^\circ$ .

Die Versuchsanordnung war die ganz gleiche wie seinerzeit bei der zeitlichen Verfolgung der Äthylätherbildung aus Äthylschwefelsäure angewendet wurde.<sup>2</sup> Die Darstellung der zu den Versuchen verwendeten Methylschwefelsäure erfolgte in ganz analoger Weise wie die Darstellung der Äthylschwefelsäure.<sup>2</sup> Die bei  $100^\circ$  gewonnenen Versuchsdaten gibt die Tabelle 4 wieder.

Die Auswertung der Geschwindigkeitskonstante, wie selbe in der vierten Spalte der Tabelle 4 mitgeteilt ist, aus der Titerabnahme  $n$  (Spalte 3) und der Anfangskonzentration der Methylschwefelsäure  $a$  erfolgte nach der seinerzeit l. c.<sup>3</sup> abgeleiteten Formel:

$$k = \frac{2 \cdot 3 (a+b)}{t b} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a} + \sqrt{n}}{\sqrt{a} - \sqrt{n}} \right\},$$

wo  $p$  unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante des Methylestergleichgewichtes 1·4 im Mittel den Wert  $\sqrt{\frac{b}{1 \cdot 4}}$  hat ( $b$  Menge Methylalkohol).

<sup>1</sup> In der früheren Mitteilung hatte sich ein Rechenfehler eingeschlichen, der in einer in dem Juliheft 1910 erscheinenden Mitteilung berichtigt wurde. Die hier mitgeteilten Werte von  $k'_z - k'_b$  sind dieser Berichtigung entnommen.

<sup>2</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien.

<sup>3</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien.

Man sieht, daß die Konstanten mit der Zeit stark abnehmen, ähnlich wie bei der Äthylätherbildung beobachtet worden war. Wir sind geneigt, hierfür dieselbe Erklärung: katalytische Verzögerung durch das während der Reaktion gebildete Wasser, anzunehmen. Vergleicht man die Konstante mit denen der Äthylätherbildung zu gleicher Zeit und sonst gleichen Bedingungen wie sie der früheren Mitteilung entnommen und in Spalte 5 der Tabelle 4 als  $k_1$  mitgeteilt sind, so sieht man deutlich, daß auch die Methylätherbildung ceteris paribus rascher als die Äthylätherbildung vonstatten geht.

## Über den verschiedenen Einfluß der $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen auf die Farben fester Körper

von

C. Doelter, k. M. k. Akad., und H. Sirk.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 7. Juli 1910.)

Die überwiegende Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen über die Veränderung von Farben durch  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen wurde ausgeführt, indem man die von einem Radiumpräparat ausgehende Strahlung auf die betreffende Substanz einwirken ließ. Bekanntlich sendet ein solches Präparat gleichzeitig  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen aus. Diese drei Strahlenarten sind unter anderem auch durch ihr verschiedenes Durchdringungsvermögen charakterisiert. In erster Annäherung kann man sagen, daß die  $\alpha$ -Strahlen durch 0·0005 *cm* Aluminium zur Hälfte absorbiert werden, die  $\beta$ -Strahlen durch 0·05 *cm*, die  $\gamma$ -Strahlen durch 8 *cm*.<sup>1</sup> Besteht das absorbierende Medium aus einem anderen Stoffe, so gilt das Näherungsgesetz,<sup>2</sup> daß die zur Absorption einer beliebigen Strahlenart erforderlichen Dicken sich umgekehrt verhalten wie ihre spezifischen Gewichte.

War nun das Radiumpräparat ohne Umhüllung mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung gebracht worden, wie das bei den später zu erwähnenden Versuchen von Mügge der Fall war, so trafen an den Berührungsstellen alle drei von dem Präparat ausgehenden Strahlenarten ungeschwächt auf. Anders waren die Verhältnisse hingegen bei den von einem von

<sup>1</sup> Rutherford, Die Radioaktivität, deutsch von Aschkinaß, Berlin 1907, p. 114.

<sup>2</sup> Rutherford, l. c., p. 116.



uns<sup>1</sup> angestellten Versuchen. Hier wurden die beiden Radiumpräparate der kaiserl. Akademie verwendet, die sich in einem zirka 2 mm dicken, mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossenen Glasgefäß befanden. Diese standen in einem starkwandigen Glasbehälter von zirka  $\frac{1}{2}$  l Inhalt, in dem die zu bestrahlende Substanz eingebracht wurde. Von den vom Präparat selbst ausgehenden Strahlen wurden die  $\alpha$ -Strahlen durch das Präparatengläschen vollkommen absorbiert, die  $\beta$ -Strahlen nur geschwächt, während die  $\gamma$ -Strahlen in fast unveränderter Stärke durchgingen. Nachweislich entwich aber durch die Glasschliffe der Präparatengläser die  $\alpha$ -strahlende Emanation in den umgebenden Raum, umspülte die in ihm befindlichen festen Körper und lagerte auf ihnen die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -strahlende induzierte Aktivität ab. Man sieht also, daß die Versuchsbedingungen bei den erwähnten Versuchen in dieser Hinsicht nicht rein waren.

Um nun die Wirkung der  $\alpha$ -Strahlen allein zu studieren, wurde auf Platin nach dem von Meyer und v. Schweidler<sup>2</sup> angegebenen Verfahren aus einer Lösung von Radiobleiacetat das nur  $\alpha$ -strahlende **Polonium** niedergeschlagen. Das Platin gelangte in Form von Blech und von Drähten zur Verwendung. Für die Ausführung dieser Operation sind wir Herrn Prof. Meyer zu Dank verpflichtet. Bei den Versuchen, wo der Platindraht verwendet wurde, wurden die Mineralien in Form von 2 mm dicken, in der Mitte durchbohrten Platten verwendet. Die Weite der Bohrung paßte auf den zirka 1 mm starken Draht. Dieser Draht wurde durch das in den Platten angebrachte Loch durchgesteckt. Bei den Versuchen mit dem Platinblech wurden zirka 2 mm dicke Platten der betreffenden Substanz auf das Blech gelegt. Die Einwirkung dauerte gegen vier Monate. Es wurden Steinsalz, Quarz, Fußspat und Baryt untersucht, nur bei Steinsalz ergab sich durch Einwirkung des Platinbleches ein positives Resultat. Die Platte zeigte an den Stellen, wo sie mit dem Blech in Berührung war, eine bräun-

---

<sup>1</sup> Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910 (Steinkopff).

<sup>2</sup> St. Meyer und v. Schweidler, diese Sitzungsberichte, Bd. 115, Abt. IIa, p. 698.



liche Färbung. Entsprechend dem geringen Durchdringungsvermögen der  $\alpha$ -Strahlen war diese gefärbte Schicht nur einige Hundertstelmillimeter dick. Bei Beurteilung dieser Experimente muß man im Auge behalten, daß die von diesem Poloniumpräparat ausgehende  $\alpha$ -Strahlung im Vergleich zu jener der Radiumpräparate außerordentlich schwach ist. Außerdem wird diese Strahlung in zirka vier Monaten um die Hälfte schwächer. Diese Übelstände könnten durch Arbeiten mit der ebenfalls nur  $\alpha$ -strahlenden Radiumemanation vermieden werden, doch hätte diese den Übelstand, daß die aus ihr entstehende induzierte Aktivität, die sich am festen Körper absetzt, auch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen aussendet.

Wie schon bei Besprechung dieser Versuche erwähnt, kann eine durch  $\alpha$ -Strahlen erzeugte Farbenveränderung eines festen Körpers, der mit dem strahlenden Präparat in Berührung ist, nur so weit in den festen Körper eindringen, als die sogenannte Reichweite (Range) der  $\alpha$ -Strahlen in der betreffenden Substanz beträgt. Sie ist bei festen Körpern von mittlerem spezifischen Gewicht von der Größenordnung 0.02 bis 0.06 mm. Sieht man nun, daß die von der betreffenden strahlenden Substanz ausgehenden farbenverändernden Wirkungen sich beim durchstrahlten Körper nur so weit in die Tiefe erstrecken, als die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen in der Substanz beträgt, so ist dadurch der Beweis erbracht, daß diese Farbenveränderung von  $\alpha$ -Strahlen herrührt. In erster Linie sind von in dieser Richtung angestellten Untersuchungen die für die Frage nach Herkunft der pleochroitischen Höfe grundlegenden wichtigen Beobachtungen von Joly zu erwähnen, bei denen er konstatierte, daß diese Verfärbungen den Nucleus in einer Dicke umgeben, die gerade der Reichweite von  $\alpha$ -Strahlen in dem betreffenden Mineral entsprechen. Nachdem Joly diese Ansicht im Jahre 1907 zuerst aussprach,<sup>1</sup> wurde sie in den von ihm und von ihm und Fletcher eben veröffentlichten Arbeiten<sup>2</sup> vollkommen sichergestellt. Weiter erwähnen wir an dieser

<sup>1</sup> Joly, Phil. Mag., 1907, p. 381.

<sup>2</sup> Joly, Phil. Mag., 1910, p. 327. Joly und Fletcher, Phil. Mag., 1910, p. 630.

Stelle die Versuche von Mügge,<sup>1</sup> bei denen durch Auflegen eines Körnchens Radiumbromid auf Platten von Cordierit und Glimmer ähnliche Höfe zustande gebracht wurden, die nach dem Gesagten durch die  $\alpha$ -Strahlen des Radiumpräparates bedingt waren. Rutherford<sup>2</sup> hat durch Einwirkung von Radiumemanation, die in eine zirka  $0.6\text{ mm}$  starke Glaskapillare eingefüllt worden war, Färbungen des Glases erzeugt, die sich einige Hundertstelmillimeter in dessen Inneres erstreckten.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Direktors Haitinger erhielten wir ein zylindrisches Präparatenglas von  $6\text{ mm}$  Wandstärke und  $24\text{ mm}$  innerer Weite, in dem ein starkes Radiumpräparat gelagert hatte. Es zeigte sich, daß die durch Radium hier bewirkte Braunfärbung des Glases von der Innenfläche zur Außenfläche der Wand auf dieser Distanz von  $6\text{ mm}$  merklich abnahm, was zeigt, daß sie von  $\beta$ -Strahlen herrührt. Außerdem wurde

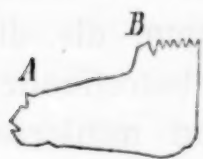


Fig. 1.  
Natürliche Größe.

an den unteren Kanten des Zylinderglases ein Vertikalschnitt durch Boden und Wand hergestellt. Von A bis B, Fig. 1, wo das Glas mit dem eingefüllten Präparat in Berührung gekommen war, zeigte sich am Rand eine nur Hundertstelmillimeter dicke, auffallende Verfärbung, die bei den übrigen Rändern des Schnittes fehlte. Diese war durch die  $\alpha$ -Strahlen des Präparates hervorgebracht worden. Weiter erhielten wir von Herrn Direktor Haitinger ein U-förmiges Rohr, in dessen Bug eine radioaktive Lösung längere Zeit eingefüllt gewesen war. Wo sich die Lösung befunden hatte, war das Glas violettbraun gefärbt, in den oberen Teilen jedoch zeigte es eine schwach bräunliche Färbung. Aus den unteren Teilen der Glaswand wurde ein Schliff hergestellt, der, unter dem Mikroskop betrachtet, auf der Seite, wo das Glas mit der Lösung in Berührung gewesen war, einen  $0.05$  bis  $0.10\text{ mm}$  breiten dunklen Rand zeigte. Ebenso wurden die von Herrn Direktor Haitinger einem<sup>3</sup> von

<sup>1</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910 (Steinkopff), p. 15.

<sup>2</sup> Rutherford, Phil. Mag., 1910, p. 192.

<sup>3</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910 (Steinkopff), p. 48.

uns seinerzeit überlassenen Glasstücke untersucht. Sie waren durch längere Zeit in einem stark aktiven Radiumpräparat eingelagert gewesen. An den Flächen, die mit dem Präparat in Berührung gewesen waren, zeigte sich unter dem Mikroskop ein dunkler Rand, der hingegen an frisch hergestellten Schnittflächen fehlte.

Wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, können die  $\alpha$ -Strahlen nicht die Ursache der Färbung größerer Stücke eines festen Körpers sein und es entsteht nun die Frage, ob die durch Radium bewirkten Farbenveränderungen größerer Stücke durch  $\beta$ - oder durch  $\gamma$ -Strahlen herbeigeführt werden.

Bordas<sup>1</sup> ist der Ansicht, daß es die  $\gamma$ -Strahlen sind, welche die Färbung bewirken, weil die Röntgenstrahlen eine ähnliche Einwirkung zeigen. Wie einer von uns ausgeführt hat, scheint in manchen Fällen die Wirkung der  $\gamma$ -Strahlen stärker zu sein, in anderen Fällen jedoch nicht. Ferner wissen wir, daß die den  $\beta$ -Strahlen nahestehenden Kathodenstrahlen ähnliche Wirkungen wie die Radiumstrahlen zeigen können, was aber auch bisweilen von den Röntgenstrahlen gilt. Doch gibt uns die verschiedene Durchdringungsfähigkeit der  $\beta$ -Strahlen und der  $\gamma$ -Strahlen ein Mittel an die Hand, zu entscheiden, durch welche von beiden Strahlenarten die Farbenveränderung hervorgebracht wird. Beachtet man nämlich die Abnahme einer durch Bestrahlung hervorgebrachten Farbenveränderung mit der Tiefe, also mit dem von den Strahlen in dem betreffenden Körper zurückgelegten Wege, so kann man ein Urteil darüber gewinnen, ob die Wirkung den  $\beta$ - oder den  $\gamma$ -Strahlen zuzuschreiben ist. Wir verweisen hier zunächst auf eine<sup>2</sup> von einem von uns angestellte Beobachtung. Ein Glaswürfel von 1 cm Seitenlänge wurde von der Seite her mit einem Radiumpräparat bestrahlt. Es zeigte sich auf 0.5 cm eine rasche Abnahme der Intensität der Verfärbung, die Wirkung in dieser Schichte wird den  $\beta$ -Strahlen zuzuschreiben sein; in der anderen Hälfte behielt die schwächere Färbung ihre Intensität bei, sie

<sup>1</sup> Compt. rendus, 145, 710; 146, 21 (1907).

<sup>2</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910 (Steinkopff), p. 122.



dürfte daher den nur sehr schwach absorbierbaren  $\gamma$ -Strahlen zuzuschreiben sein.

Da es wünschenswert erschien, möglichst große Stücke mit Radium zu bestrahlen, wurde ein weißer Glaswürfel von 5 cm Seitenlänge durch 10 Tage der Wirkung zweier Radiumpräparate der kaiserl. Akademie (1.0 und 0.5 g Chlorid) ausgesetzt. Er wurde auf dem Boden des die Radiumpräparate enthaltenden starkwandigen Glasgefäßes gestellt und unmittelbar an eine der Vertikalflächen anschließend wurden die beiden

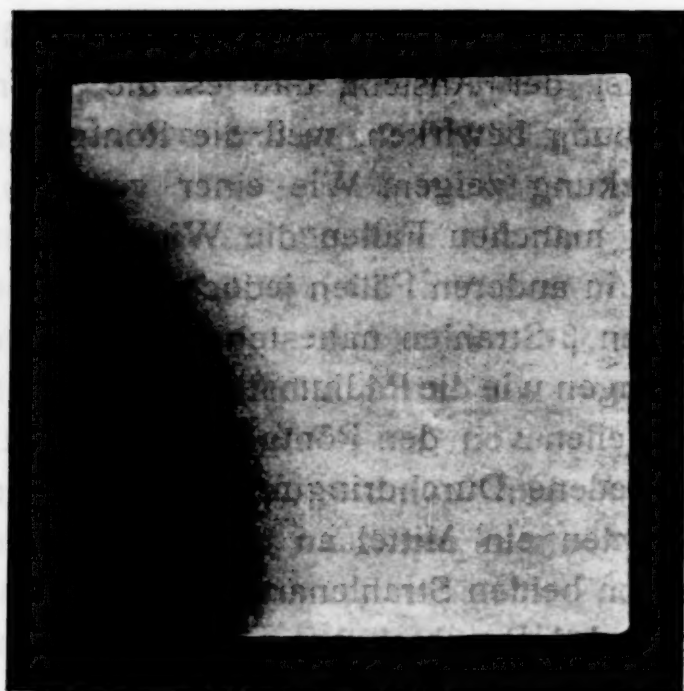


Fig. 2.

Präparatengläschen aufgestellt. Nachher konnte man beim Durchblicken durch die beiden der erwähnten Vertikalfläche anschließenden Vertikalflächen die dadurch bewirkte Verfärbung studieren. In der Nähe des unteren Teiles der erwähnten Vertikalflächen war das Glas fast bis zur Undurchsichtigkeit dunkelbraun gefärbt. Diese Braunfärbung nahm jedoch mit der Entfernung von der Stelle, wo das Radiumpräparat sich befunden hatte, in der Distanz von zirka 1 cm derart ab, um dann in eine viel lichtere gelblichbraune Färbung überzugehen, die sich über den ganzen Würfel erstreckte und dabei nur eine sehr geringe Abnahme zeigte. Die Photographie Fig. 2 zeigt diese Verhältnisse. Sie wurde von Herrn Dr. Leitmeier



hergestellt, indem der Würfel unter Anwendung parallelen Lichtes in dem geschilderten Sinne direkt auf eine dahinter gestellte photographische Platte kopiert wurde. Nach diesem Versuche haben sowohl die  $\beta$ - wie die  $\gamma$ -Strahlen auf das Glas gewirkt. Die  $\beta$ -Strahlen bewirken die starke, rasch abnehmende Braunfärbung, die durchdringenderen  $\gamma$ -Strahlen hingegen riefen die schwach abnehmende Gelbfärbung hervor.

Außerdem wurde eine zylindrische Stange von 2.6 cm Durchmesser und 5 cm Länge aus lachsrotem Goldrubinglas (32  $q-r$ ) nach Radde's Farbenskala untersucht.<sup>1</sup> Sie wurde mit einer zirka 5 mm dicken Stanniolschichte umhüllt, mit Ausnahme einer Grundfläche. An diese Grundfläche wurde eines der beiden Präparatengläser unmittelbar anschließend aufgestellt, das andere wurde seitlich angebracht. Nach 23-tägiger Einwirkung zeigte sich die ganze Stange gleichmäßig braunorange gefärbt, 33  $m-n$  nach Radde's Farbenskala. Hier zeigten also die  $\beta$ -Strahlen keine Wirkung, sondern nur die  $\gamma$ -Strahlen.

Anschließend erwähnen wir einen Versuch mit einem ursprünglich vollkommen farblosen Bergkrystall. Es handelt sich um eine planparallele, normal zur optischen Achse geschnittene, 2 mm dicke Platte. Nachdem schon Egoroff und Doelter<sup>2</sup> Streifensysteme im Quarz durch Radiumbestrahlung erzielt hatten, welche Dichroismus zeigen, so wurde diese Platte in der Absicht mit Radium bestrahlt, um zu studieren, ob nicht dadurch das optische Drehungsvermögen verändert wird, im Hinblick auf die Bemerkung Mügge's,<sup>3</sup> daß beim Quarz durch Einwirkung von Radiumstrahlen außer den pleochroitischen Höfen auch eine kleine Veränderung der Stärke der Doppelbrechung eingetreten war. Was den Winkel der optischen Achsen anbelangt, so konnte keine Veränderung nach 100tägiger Bestrahlung bei Topas und Baryt wahrgenommen werden.<sup>4</sup> Die erwähnte Quarzplatte zeigte nun ein

<sup>1</sup> Für die Überlassung derselben sind wir der Firma Reich in Wien zu Dank verpflichtet.

<sup>2</sup> Doelter, l. c., p. 124.

<sup>3</sup> Zentralblatt für Mineralogie (1909), 71, 113, 142.

<sup>4</sup> Doelter, l. c., p. 125.

sehr merkwürdiges Bild, das an die Farbenverteilung bei manchen verzwilligten natürlichen Amethysten erinnert. Eine Veränderung der Interferenzfigur konnte nicht wahrgenommen werden und auch eine Veränderung des Drehungsvermögens wurde nicht mit Sicherheit konstatiert. Es zeigte sich ein parallel in den hexagonalen Umrissen stehendes Streifensystem von hellerer und dunklerer Nuance. Die Farbe war braun, mit einem Stich ins Violette. Außerdem sehen wir eine Dreiecksfigur, wie die beigegegebene Photographie (Fig. 3) zeigt. Sie wurde von Herrn Dr. Leitmeier durch direktes Kopieren auf eine photographische Platte erhalten. In der Mitte sehen wir

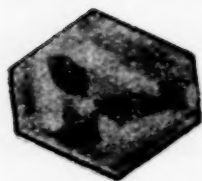


Fig. 3.

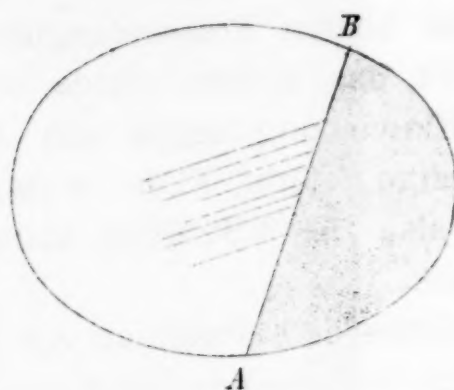


Fig. 4.

Natürliche Größe.

drei vom Zentrum ausgehende, nach den Krystallachsen orientierte rhombenförmige Streifen welche den in der Krystallographie bekannten Anwachskegeln entsprechen. Sowohl die zonar geordneten dunklen Streifen als auch die rhombenförmigen, eben erwähnten Streifen sind stark dichroitisch.

Schließlich wurde noch ein großer, vollkommen wasserklarer, als Brillant geschliffener Bergkrystall mit elliptischer Rudiste und 1.6 Höhe durch 5 Wochen mit den zwei Radiumpräparaten bestrahlt. Er war dann braun gefärbt, der Totalindruck auf Radde's Farbenskala ergab 33 *h*—*k* im auffallenden Lichte. Man konnte aber an ihm leicht einen kleineren dunkleren Teil mit der Färbung 33 *i* erkennen (im durchfallenden Lichte) und einen größeren helleren Teil mit 33 *p* im (durchfallenden Lichte). Außerdem war er durchwegs stark dichroitisch. Über diese Verhältnisse gibt Fig. 4 Aufschluß. Sie stellt

die Projektion des Gebildes in natürlicher Größe vor. Die Linie *AB* zeigt die sehr deutlich ausgeprägte Grenze zwischen dunklerem und hellerem Gebiete. Sie stellt auch die Grenze vor, bis zu der die  $\beta$ -Strahlen des stärkeren Präparates eindringen. Außerdem beobachtet man die auch auf der Zeichnung zum Ausdruck gebrachten, in diese schräg einmündenden, schwächeren, dunkleren Streifen. Sie stellen die Grenze dar, bis zu der die durch die Fassetten in den Krystall eindringenden  $\beta$ -Strahlen des schwächeren Präparates wirkten. Wie man sieht, wurde die Verfärbung des Krystalles auch teilweise durch  $\gamma$ -Strahlen bewirkt.

Der gefärbte Zirkon wird durch Radiumbestrahlung stärker gefärbt, durch Glühen lichtgewordener Zirkon, insbesondere der rote und braune Hyazinth, nimmt unter dem Einfluß der Radiumstrahlen wieder seine Farbe an. Brauns<sup>1</sup> erhielt bei Behandlung eines farblosen Zirkons von Pfitsch mit Radiumstrahlen, die einem Präparat von 1 *mg* Radiumbromid entstammten, keine Färbung. Er schließt daraus, daß die Farbe der gefärbten Zirkone durch einen fremden Stoff hervorgebracht wird, welcher der Einwirkung des Radiums unterliegt.

Wir haben nun diese Versuche ebenfalls mit einem Pfitscher Krystall (aus der Sammlung des Hofmuseums) wiederholt und nach 23 Tagen Bestrahlung mit  $\frac{1}{2}$  *g* Radiumchlorid eine violette bis zinnobergraue Färbung erhalten, und zwar war der Krystall nicht gleichmäßig gefärbt, sondern nur der eine Teil, welcher gegenüber dem fast farblos gebliebenen scharf abgegrenzt ist; die Grenzschicht ist parallel dem Deutero-prisma. Die Farbe dieses stärker gefärbten Teiles ist 32 *q* bis 40 *q*, also zinnobergrau bis violettgrau, der zarte Teil des Krystalles ist nur schwach grau gefärbt, die stärker gefärbte Schicht hat eine Dicke von zirka 4.5 *mm* und läßt dies vermuten, daß hier die  $\beta$ -Strahlen wirksam waren. Ob die Färbung des schwächer gefärbten Teiles durch die  $\gamma$ -Strahlung bedingt wurde, läßt sich hier nicht entscheiden, da der Krystall bei der Bestrahlung gegenüber den Präparaten in keine definierte Lage gebracht worden war.

<sup>1</sup> Zentralblatt für Mineralogie und Geologie, 1907, p. 721.



### Anhang.<sup>1</sup>

Einige Lösungen habe ich im Anschluß an frühere Versuche<sup>2</sup> mit Chlornatriumlösung noch der Radiumbestrahlung ausgesetzt, und zwar durch 30 Tage (das angewandte Präparat war  $\frac{1}{2}$  g Radiumchlorid).

Lösungen von Chlorbarium, von Chlorcalcium, beide einprozentig, ergaben keine Veränderung.

Eine Lösung von Sublimat  $\text{HgCl}_2$ , ebenfalls einprozentig, war etwas gelblich geworden.

Die Lösung von Chlorkalium war milchig bläulich geworden und eine ebenfalls zehnprozentige Lösung von Natriumsulfat etwas gelblich.

Es existiert bezüglich der Lösungen von Quecksilberchlorid, von Chlorkalium und Natriumsulfat eine Analogie mit jenen Farben, welche auch die festen Körper bei der Radiumbestrahlung zeigen.

---

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. St. Meyer für die freundliche Hilfe bei Benützung der Radiumpräparate der kaiserl. Akademie und Herrn Dr. Leitmeier für die Fertigstellung der Photographien aufrichtig zu danken.

---

<sup>1</sup> Von C. Doelter.

<sup>2</sup> Das Radium und die Farben. Dresden 1910, p. 95.

Wien, Mineralogisches Institut der Universität.



## Über den kapillaren Aufstieg von Salzen

von

Zd. H. Skraup, A. v. Biehler, R. Lang, E. Philippi und  
J. Priglinger.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Über den kapillaren Aufstieg von Salzen ist schon in den früheren Mitteilungen<sup>1</sup> einiges angegeben worden. Es dürfte nicht überflüssig sein, die wichtigsten Beobachtungen zusammenzufassen, ehe die neuerdings gemachten beschrieben werden.

Von den Salzen werden einige von Papier sehr wenig adsorbiert und steigen infolgedessen im Papier fast so hoch auf wie das Wasser. Genauere Messungen hierüber konnten seinerzeit wegen Tücken der Objekte nur in einigen Fällen ausgeführt werden. Andere werden erheblich adsorbiert und ihre Steighöhen werden in dem Maße um so kleiner, je verdünnter die Lösungen sind. Bei nahezu allen Salzen ist beim kapillaren Aufstieg Hydrolyse wahrzunehmen, durch mehr oder weniger auffällige Farbenänderungen im Azolitminpapier, mitunter auch durch Eigentümlichkeiten der Steighöhe. Auch der Grad der elektrolytischen Dissoziation ist auf die Steighöhe von Einfluß. Schwach dissoziierte Salze steigen höher wie stark dissoziierte.

Was die experimentelle Durchführung der neuen Versuche betrifft, sei auf die experimentellen Kapitel dieser Abhandlung verwiesen und an dieser Stelle nur eines bemerkt. Beim Aufsteigen ein und derselben Lösung in verschiedenen Streifen

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie.

erhält man sehr oft Steighöhen, die auf den Millimeter übereinstimmen. Mitunter sind die Differenzen aber größer und können auch mehrere Millimeter betragen. Es rührt dies davon her, daß auch derselbe Bogen derselben Papiersendung an verschiedenen Stellen eine ungleiche Beschaffenheit und infolgedessen eine verschiedene Adsorptionsfähigkeit hat. Um diesem Umstande zu begegnen, sind die Messungen in der Regel wiederholt worden und, wo es sich um relativ kleine Unterschiede handelte, die Streifen aus demselben Bogen in der Mitte desselben herausgeschnitten worden.

Wir sind bei Berücksichtigung der Differenzen bei verschiedenen Objekten möglichst kritisch vorgegangen. Im experimentellen Teile finden sich an verschiedenen Stellen Abweichungen in den Steighöhen, die wir für möglich, aber nicht für sichergestellt ansehen und auf die im theoretischen Teile deshalb nicht weiter eingegangen worden ist.

Zunächst sei einiges bemerkt, was vorwiegend die mehr physikalische Seite des kapillaren Aufstieges betrifft.

Werden Steigversuche in geschlossenen, nicht zu großen Gefäßen vorgenommen, so zeigt sich bei sehr verdünnten Lösungen an der Innenwand ganz regelmäßig ein sehr leichter Beschlag von Wassertröpfchen. Diese Erscheinung ist ein Beweis für die Veränderung des Oberflächendruckes im adsorbierenden Stoff und ist ein leicht auszuführender Vorlesungsversuch. In den Lehrbüchern von Ostwald und Freundlich sind damit im Zusammenhang stehende Angaben, leicht wenigstens, nicht zu finden.

Beim Steigen von Flüssigkeiten gewinnt ein geübtes Auge schon beim Besehen des Papiers den Eindruck, als wenn in der oberen feuchten Zone weniger Flüssigkeit wäre als in der unteren, auch dann, wenn das Steigen in gesättigter Luft erfolgt. Dieses wurde für Wasser auch experimentell außer Zweifel gestellt. Andererseits konnte keine sichere Beobachtung dafür gemacht werden, daß auch die Konzentration des gelösten Stoffes in den verschiedenen Niveaus der Steighöhe eine verschiedene wäre.

Was aschenhaltiges und aschenfreies Papier anbelangt, so ist auch neuerdings bei verschiedenen Stoffen gefunden worden,

daß ersteres energischer adsorbiert als letzteres. Es hat sich aber auch weiterhin bestätigt, daß die größere Adsorptionsfähigkeit des etwas Asche enthaltenden Papiers nicht etwa auf chemische Prozesse gewöhnlicher Art, etwa auf Neutralisationsvorgänge und Fällungen zurückzuführen ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Steigerung der Adsorptionsfähigkeit durch vorwiegend mechanischen Einfluß der Asche. Hiefür sprechen unter anderem die späterhin erwähnten Beobachtungen bei Metallsalzen. Bemerkenswert ist, daß gewaschenes Papier die frühere Adsorptionskraft wieder erlangt, wenn ihm die ursprüngliche Asche wieder zugeführt wird.

Es hat sich weiter gezeigt, daß Temperaturerhöhung nicht nur, was ja von vornherein so gut wie sicher war, die Steigzeit herabsetzt, sondern daß sie auch die Adsorptionsfähigkeit des Papiers beeinflusst, derart, daß mit steigender Temperatur jene etwas steigt. Diese Veränderung ist aber nicht sehr groß und scheint nur innerhalb bestimmter Temperaturänderungen einzutreten. Sicher ist, daß die kleinen Temperaturänderungen, denen die Laboratoriumsräume unterworfen sind, bei Messungen merkliche Fehler nicht herbeiführen können.

Weiterhin wurde gefunden, daß auch sogenannte indifferente Beimischungen des Wassers auf Steigzeit und Steighöhe eines gelösten Stoffes Einfluß haben.

Für Mischungen von Wasser und Alkohol wurde gefunden, daß, gleichgültig ob sie noch einen dritten Stoff enthalten oder nicht, die Steigzeit für jenes Mischungsverhältnis die größte ist, bei welcher die größte Kontraktion eintritt. Auch das konnte erwartet werden. Die Steighöhe der in Wasser gelösten Stoffe aber wird durch Alkoholzusatz in verschiedener Weise beeinflusst; die der Säuren und der Salze wird nicht merklich verändert, wohl aber die der basischen Hydroxyde, und zwar bei diesen sehr wesentlich erniedrigt.

Dabei ist recht auffallend, daß diese Erniedrigung wieder am größten ist, wenn der Alkohol ungefähr 50prozentig ist, und geringer wird, wenn der Alkoholzusatz wieder steigt oder wieder fällt.

Daß Glycerinzusatz die Steigzeiten sehr erhöht, ist selbstverständlich. Glycerin verhält sich dem Alkohol insofern auch



ähnlich, als es die Steighöhe von Säure oder Salz nicht beeinflußt, wohl aber die der Natronlauge. Auffallend ist, daß aber die Steighöhe hier nicht gedrückt, sondern gesteigert wird.

Von dem Einfluß, den ein dritter Stoff auf die Steighöhe übt, von dem eine chemische Wirkung auf einen zweiten mit in Lösung befindlichen angenommen werden kann, wird noch später die Rede sein.

Salze verhalten sich, wie schon eingangs erwähnt worden ist, sehr verschieden und zerfallen in zwei Hauptklassen. Die eine steigt fast so hoch wie das Wasser und diese umfaßt die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, die andere Klasse steigt viel weniger hoch und enthält die anderen Salze, die komplexen fast ausnahmslos mit inbegriffen. Wenn man von den Salzen absieht, die infolge geringer Dissoziation hierin eine Art Mittelstellung einnehmen, stehen sich diese zwei Klassen ziemlich unvermittelt gegenüber.

Bei der ersten Hauptklasse wurde ganz allgemein gefunden, daß beim Aufsteigen in Papier aus den Lösungen zwar etwas Wasser austritt und voraneilt, es findet dieses aber nur in geringem Maße statt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, sei angeführt, daß, während aus einer  $N/_{100}$ -Lösung eines Ferro-, Mangan-, Kobalt-, Zink- etc. Salzes für den Aufstieg der Flüssigkeit bis 100 *mm* Anion und Kation nur bis etwa 40 *mm* aufsteigen, bei den Salzen der anderen Gruppe der Anstieg nahezu bis 100 *mm* geht.

Weiterhin ist für diese erste Klasse charakteristisch, daß die Steighöhe, also auch die Adsorption von der Konzentration der Lösung ganz unabhängig ist. Es sei dabei ausdrücklich bemerkt, daß diese und auch die folgenden Angaben selbstverständlich für Versuche in vollständig gesättigter Luft gelten, Verdunstung also als Ursache nicht in Betracht kommen kann.

So war in Papierstreifen, in die Jodidlösungen bis 500 *mm* aufgestiegen waren, mittels salpetriger Säure Jod nachweisbar bis:

	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
(KJ) . . . . .	—	470	480	470	469	—
(NH <sub>4</sub> J) . . . . .	474	479	479	477	473	473



Bei Ferro- und Ferricyankalium gelang der Nachweis des Anions mit Eisensalzen bei einem Aufstieg bis 100 *mm* noch bei:

	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{1000}$
Ferrocyanid . . . .	100	98	78
Ferricyanid . . . .	100	100	95

Ganz Ähnliches gilt beim Kaliumnitrat, Natriumnitrit, verschiedenen Chromaten der Alkalien und alkalischen Erden etc.

Dagegen tritt beim Kaliumcyanid mit steigender Verdünnung eine Abnahme der Steighöhe ein, ganz so wie es schon bei den Alkalicarbonaten, dem Borax und dem Natriumphosphat konstatiert worden ist.

Man kann deshalb ganz allgemein annehmen, daß Salze, die ausgesprochen hydrolysiert sind, merklich adsorbiert werden, dagegen jene, die nicht merklich hydrolysiert sind, so gut wie nicht adsorbiert werden.

Warum bei solchen Salzen, die, wenn auch sehr wenig, doch nachweislich adsorbiert werden oder, anders gesagt, beim kapillaren Aufstieg doch etwas hinter dem Wasser zurückbleiben, bei wachsenden Verdünnungen immer dieselben Abstände bei den Steigversuchen ergeben, ist nicht so leicht zu erklären. So viel ist nur sicher, daß die Adsorptionsgesetze bei ihnen nicht so gelten können wie bei anderen Substanzen.

Bei den Salzen, die den erwähnten anormalen Aufstieg zeigen, tritt aber noch eine andere sehr merkwürdige Erscheinung auf. Wenn man nicht zu konzentrierte Lösungen von Jodiden (von etwa  $N/_{10}$  abwärts) in weißem Papier aufsteigen läßt und dann mit salpetriger Säure das Jod frei macht, so wird das Papier bei verdünnten Lösungen blau gefärbt. Die Färbung ist von Null der Teilung angefangen bis gegen das oberste Ende ganz gleichförmig, nur die letzten Millimeter (in der Regel etwa 10) sind viel intensiver gefärbt und bei sehr verdünnten Lösungen tritt überhaupt nur in der erwähnten Strecke Blaufärbung auf, während der andere Teil des Papiers nicht mehr gefärbt ist. Vergleichende kolorimetrische Versuche haben ergeben, daß die Jodkonzentration in dieser oberen Zone ungefähr die drei- bis vierfache ist als die der Lösung, die aufgestiegen ist. Dieselbe Erscheinung ist bei allen Jodiden

wahrzunehmen. Es wurde festgestellt, daß die erwähnte Anhäufung nicht von abgespaltenen Spuren freien Jodes, nicht von durch Hydrolyse frei gewordener Jodwasserstoffsäure herühren kann, und es ließ sich weiter nachweisen, daß sie keine mit dem Jod enger verbundene Reaktion ist, da ganz dasselbe zu beobachten ist, wenn Natriumnitrit aufsteigt und das Papier durch verdünnte Jodwasserstoffsäure gezogen wird. Dieselbe Anhäufung zeigt sich ferner beim Kaliumnitrat, bei den verschiedensten Chromaten, den Eisencyaniden, beim Kalium- und Ammoniumchloroplatinat und bei anderen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, bei welchen geringe Hydrolyse anzunehmen ist.

Man kann deshalb wohl annehmen, daß die beiden Anomalien, nach welchen einmal wenig hydrolysierte Salze der Alkalien und alkalischen Erden zwar doch etwas adsorbiert werden, aber bei verschiedenen Konzentrationen dieselben Steighöhen haben, andererseits beim Anstieg die aufgestiegene Salzlösung in dem oberen Ende eine Konzentrationszunahme erfährt, in einem inneren Zusammenhange stehen dürften. Um diesen zu erkennen, müßten natürlich zuvor die beiden Anomalien erklärbar sein.

Bei den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden wurde auch die Steigzeit gemessen, um zu erfahren, ob die Wertigkeit der Metalle oder etwa ihr Atomgewicht auf die Steigzeit Einfluß hat. Bei verdünnten Lösungen (unter  $N/2$ ) war ein solcher nicht nachzuweisen, bei  $N/2$  Lösungen wurde gefunden, daß die Lösung von Chlorbarium langsamer steigt als äquivalente Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid, daß aber auch Magnesium- und Lithiumchromat langsamer steigen als Kaliumchromat ( $K_2CrO_4$ ). Demnach hat weder Valenz noch Atomgewicht allein Einfluß, sondern auch der allgemeine chemische Charakter. Das Li scheint hierbei den ihm verwandten Erdalkalimetallen sich mehr anzuschließen als den Alkalimetallen.

Die zweite Klasse der Salze, bei denen erheblich Adsorption im Streifen stattfindet und bei welchen mit wachsender Verdünnung die Steighöhen abnehmen, enthält die Schwermetalle und von den Leichtmetallen das Aluminium.

In folgender Tabelle sind die Messungen der  $N/_{100}$  Lösungen zusammengestellt. Der Zähler der Brüche bedeutet die Steighöhe des Kations, der Nenner die des Anions. Letztere war nicht in allen Fällen bestimmbar.

Bei Zusammenstellung der Tabelle wurden die Kationen derart angeordnet, daß analoges und verschiedenes Verhalten relativ leicht auffällt.

	Ferro	Mangano	Kobalto	Nickelo	Zink	Cadmium	Kupfer	Blei	Quecksilber
Sulfat .....	39/39	43/	40/	46/36	/36	37/	35/31	—	—
Chlorid .....	35/36	40/	40/	—	—	—	34/36	32/32	55/56
Nitrat .....	—	—	39/	—	—	—	25/30	27/28	—
Acetat .....	—	—	36/	35/	—	—	23/38	22/45	—

	Ferri	Aluminium	Chrom	Stanno	Stanni	Cero	Ceri	Silber
Sulfat .....	22/23	25/25	30/18	—	—	—	—	43/
Chlorid .....	18/23	28/28	33/16	23/20	25/12	—	—	—
Nitrat .....	—	—	35/	—	—	27/27	17/18	43/
Acetat .....	9/47	—	—	—	—	—	—	37/47

Was die Steighöhe der Kationen betrifft, so ist ersichtlich, daß Ionen von ähnlicher Natur übereinstimmende Steighöhen haben, so in der Gruppe der analytischen Eisengruppe inklusive das diesen Metallen nahestehende Cadmium, so bei Ferrieisen und Aluminium. Kationen desselben Metalls, aber verschiedener Valenz haben verschiedene Steighöhe, so Eisen, Cer und Zinn. Beim Eisen und Cer hat das niedriger wertige Ion die größere Steighöhe, beim Zinn ist es umgekehrt. Letzteres soll später noch besprochen werden.

Kupfer und Blei haben niedrigere Steighöhen als die Metalle der Eisengruppe, noch niedrigere das Cer im drei- und vierwertigen Zustand, etwas höhere hat das Silber, noch höhere



das Quecksilber. Da solches für das Quecksilber, und zwar in erhöhtem Maße auch beim Cyanid gefunden wurde, beruht solches zweifellos auf der geringen elektrolytischen Dissoziation der Quecksilbersalze.

Ein erheblicher Einfluß des Anions auf die Steighöhe des Kations ist im allgemeinen nicht zu bemerken. Es finden sich zwar Abweichungen, doch sind dieselben nicht viel größer wie die Fehlerquellen.

Bei den Acetaten des Kupfers, des Bleis, des Silbers und dem Ferriacetat sieht man aber, daß nicht nur das Anion höher steigt, was nicht auffallen kann, da freie Essigsäure höher steigt wie die starken Säuren, sondern es ist auch bei diesen Salzen die Steighöhe des Kations erheblich geringer als bei den Sulfaten, Chloriden und Nitraten. Bei den anderen untersuchten Acetaten (Co, Ni) ist ein solcher Unterschied gegenüber anderen Salzen mit demselben Kation viel kleiner. Für das Silberacetat ist noch zu bemerken, daß bei demselben genau so wie beim Bleiacetat im Azolitminpapier eine obere rote und eine untere blaue Zone zu sehen ist, deren Höhe übereinstimmt mit der Färbung, die Schwefelwasserstoff liefert, bis zu welcher also das Silber gelangt ist.

Ein Vergleich der Höhen des Anions und Kations desselben Salzes zeigt, daß in vielen Fällen ein merklicher Unterschied nicht besteht und daß im allgemeinen in den Salzen das Anion höher steigt als in der freien Säure.

Ausnahmen hiervon bilden die Ferri-, die Aluminium-, die Zinnsalze, während die Chromisalze, die den erstgenannten sonst in so vielen Stücken ähneln, was die Adsorption betrifft, von diesen abweichen.

Ferri-, Aluminium- und Zinnsalze haben gemein, daß in ihnen die Steighöhe der Säure ungefähr so hoch ist, als wenn sie im freien Zustande vorhanden wäre, und das gilt bei den Ferrisalzen, selbst für die konzentrierteren Lösungen, sehr genau.

Man könnte das durch die Annahme erklären, daß die Salze hydrolytisch vollständig zerlegt sind, und dasselbe könnte man für Natrium- und Kaliumcarbonat annehmen, die beide in konzentrierteren Lösungen größere, in sehr verdünnten Lösungen, also z. B. der  $N/200$ , aber ganz dieselben Steighöhen



haben als äquivalente Lösungen ihrer Hydroxyde. Prof. Wegscheider hatte die Freundlichkeit, zu berechnen, daß die Hydrolyse einer wässrigen  $N/_{200}$  Natriumcarbonatlösung nur bis etwa zur Hälfte anzunehmen ist.

Die Frage spitzt sich demnach dahin zu, ob der Zustand einer Lösung in kapillaren Gefäßen ein anderer sein kann als sonst.

Bei Erörterung dieser Frage kommt man von einer Ungewißheit zur anderen und möchte ich deshalb nur in aller Kürze hervorheben, daß eine vollständige Hydrolyse des Ferrichlorides nur unter der weiteren Annahme statthaft ist, wenn man für das durch Hydrolyse entstandene Eisenhydroxyd einen anderen Zustand annimmt als den des Sols. Meine Erfahrungen über Kolloide sind recht gering,<sup>1</sup> ich habe aber doch gefunden, daß sie viel kräftiger adsorbiert werden als das Eisen in den Ferrisalzen. Man müßte also entweder annehmen, daß ein Sol bei Gegenwart freier Säure an Absorbierbarkeit verliert, oder gar, daß beim kapillaren Aufstieg eine Art Sol entsteht, das in seinen Eigenschaften von dem, was bisher Sol genannt wird, abweicht.

Was die Chromsalze anbelangt, so unterscheiden sie sich von analogen Eisen- und Aluminiumsalzen dadurch, daß das Anion niedriger, das Kation höher aufsteigt als bei diesen. Es steht dieses in guter Übereinstimmung damit, daß Chromsalze sehr leicht in komplexe Verbindungen übergehen.

Die gleiche Höhe der Zinnzone beim Aufstieg von äquivalenten Lösungen von Zinndichlorid und Zinntetrachlorid steht wohl damit in Zusammenhang, daß beide Salze stark hydrolysiert sind, während Ferro- und Ferrisalze, die verschiedene Steighöhen haben, verschieden stark hydrolysiert werden.

Für die ganz vereinzelt stehende Erscheinung beim Cerinitrat, daß nämlich im Papier zwei Zonen, in welchen das Cer nachweisbar ist, durch eine dritte getrennt sind, in welcher fast kein Cer vorhanden ist, fehlt vorläufig Analogie und Erklärung.

<sup>1</sup> Prof. Fichter in Basel hat mir kurz nach meiner ersten Veröffentlichung mitgeteilt, daß unter seiner Leitung die Adsorption von Kolloiden studiert wird. Über sein Ersuchen habe ich das Thema vorläufig beiseite gelassen.

Bei den komplexen Salzen war ein Vergleich zwischen diesen und den einfachen Salzen nur in wenig Fällen möglich, da die hierfür notwendigen Objekte entweder ganz unbekannt oder, wie bei den einfachen Kobaltverbindungen, so zersetzlich sind, daß der kapillare Aufstieg nicht studiert werden kann.

Indessen zeigte sich doch bei einem Vergleich von Kupfersulfat und dem Kupferammoniumsulfat, daß im letzteren das Cu viel niedriger ansteigt, also in diesem Falle das komplexe Ion.

Gerade das Entgegengesetzte wurde bei dem komplexen Ferrikaliumoxalat und -malonat gefunden, in welchen das Eisen höher steigt wie im Eisenoxalat. Allerdings könnte man hier die Erhöhung des Steigens auch dem begünstigenden Einfluß von Kaliumoxalat zuschreiben, da, wie noch später besprochen wird, Alkalisalze den Aufstieg des Kations in den gewöhnlichen Schwermetallsalzen erhöhen. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß gerade bei Ferrisalzen dieser begünstigende Einfluß sonst nicht besteht, daß weiter die Differenz in den Steighöhen bei den genannten Eisensalzen viel größer ist als z. B. zwischen einem Metallsulfat und einem Metallkaliumsulfat und daß die gefundenen Differenzen sicherlich noch zu klein gefunden wurden, da das Ferrioxalat beim Versuch wegen vorhandener freier Säure eine größere Steighöhe geben müßte, als ihm im reinen Zustande zukäme.

Beim Silber konnte festgestellt werden, daß im Kaliumsilbercyanid das Silber viel höher steigt als in den einfachen Silbersalzen und die Steighöhe mit der Verdünnung nicht abnimmt.

Dagegen wurde beim Chrom ein Unterschied zwischen dem Chromnitrat und dem komplexen Chromhexaminnitrat nicht gefunden.

Ein Unterschied zeigte sich zwischen dem blauen Chromchlorid, dem Hexaaquochromichlorid und dem grünen Chromchlorid, welche beide dieselbe Steighöhe für Chrom haben wie die gerade genannten zwei Chromsalze, aber, was die Steighöhe des Anions betrifft, sich voneinander merklich unterscheiden.

Bei den komplexen Ammoniakverbindungen des Kobalts und des Platins waren aus schon erwähnten Gründen Vergleiche

mit Salzen einfachster Zusammensetzung undurchführbar. Es konnte aber doch gefunden werden, daß zwischen ihnen einmal wesentliche Konstitutionsunterschiede sehr geringe Unterschiede herbeiführen, andererseits anscheinend geringere die Steighöhe merklich beeinflussen.

So ist die Steighöhe für Kobalt fast gleich beim Hexaminchlorid, Pentaminchlorid, Tetraminchlorid und Tetraminaquochlorid (für  $N/_{100}$  in allen Fällen  $= \frac{Co}{3}$ ), ungefähr 35 bis 40, ebenso Natriumkobaltnitrit während das Erdmann'sche Salz bei allen Konzentrationen die Steighöhe 95 hat.

Die Salze der Chloroplatinwasserstoffsäure haben gleichfalls eine bei allen Konzentrationen gleichbleibende große Steighöhe (100), das Reiset'sche Chlorid und das Platinidiammoniumchlorid sind in ihren Steighöhen gleich.

Bei den Kobaltiaen zeigt sich auch noch eine Erscheinung, die die früher erwähnte Vermutung, beim kapillaren Aufstieg vollziehen sich chemische Veränderungen energischer wie sonst, unterstützen.

Beim Aufstieg des Hexaminchlorids in Azolitminpapier wird dieses intensiv gebläut, die Bläuung nimmt zum Pentaminsalz und darüber zum Tetraminsalz ab, während die verwendeten Salze beim Tränken kaum reagierten.

Schließlich hat sich für Lösungsgenossen, von denen jeder eine bestimmte Steighöhe besitzt, einiges Bemerkenswerte ergeben.

Schwermetallsalze, die mit Alkalisalzen Doppelsalze geben, erfahren in ihrem Aufstieg eine Erhöhung, wenn solche Alkalisalze im Molverhältnis zugesetzt werden. Da aber dieses nicht immer zutrifft, wie bei den Ferrisalzen, und, wenn es zutrifft, bei steigendem Zusatz des Alkalisalzes die Erhöhung weiter schreitet, wird vorläufig eine mehr mechanische Einwirkung der Alkalisalze angenommen werden müssen. Vor allem kann man nicht annehmen, daß daraus auf das Vorhandensein der Doppelsalze in so verdünnten Lösungen geschlossen werden könnte.

Dafür spricht auch noch der Umstand, daß Magnesiumsulfat, mit Kupfer- oder Ferrosulfat gemischt, die Steighöhen



fast genau so hoch hinaufdrängt als äquivalente Mengen von Kaliumsulfat.

Eine solche Beeinflussung durch Alkalisalze tritt nun nicht immer ein und, wo es der Fall ist, nicht im selben Sinne. Starke Mineralsäuren werden durch Zusatz von Alkalisalzen gar nicht beeinflusst und die Hydroxyde der Alkalien werden in ihrer Steighöhe sogar gedrückt.

Bei Schwermetallsalzen wird die Steighöhe auch durch Säuren erhöht, um so mehr, je konzentrierter die Säure ist. Die Steighöhe der Säure wird durch das Salz kaum merklich verändert, was ja auch bei den Alkalisalzen gilt.

Auch die Schwermetallsalze beeinflussen sich gegenseitig, aber der Einfluß ist verschieden.

Werden z. B. einer Kupfersulfatlösung von  $N/100$  steigende Mengen von  $\text{FeSO}_4$  zugesetzt, so daß das Eisen von  $N/100$  bis  $9/100$  steigt, so wird die Steighöhe des Kupfers eben nur merklich erhöht, nach dem ersten Zusatz von 35 auf 41; die Steighöhe nimmt bis zum Zusatz von  $9/100$  Eisen aber nur noch bis 46 zu.

Wird aber bei gleichbleibender Konzentration des Eisens die Konzentration des Kupfers in derselben Weise erhöht, so nimmt die Steighöhe des Eisens sukzessive zu, und zwar von 46 bei 0 Cu auf 55 bei  $1/100$  und bis auf 87 bei  $9/100$  Cu.

Ganz Ähnliches wurde bei Mischungen von Kupfer- und Kobaltsulfat beobachtet. Kupfer hat eine geringere Steighöhe als Eisen und Kobalt; es scheint demnach, daß das höher steigende Metall die Steighöhe des niedriger steigenden weniger beeinflusst als umgekehrt, oder, anders ausgedrückt, der leichter adsorbierbare Stoff wird durch einen schwieriger adsorbierbaren weniger beeinflusst als verkehrt.

Bei der Verschiedenartigkeit der untersuchten Objekte war es nicht leicht, den experimentellen Teil entsprechend anzuordnen. Daß bei der gewählten Zusammenstellung manches Zusammengehörige zerrissen wurde, war nicht zu vermeiden.

Meine Mitarbeiter haben sich gegenseitig und mich kontrolliert. Herr v. Biehler hat außerdem ganz vorzugsweise den mehr physikalischen Teil bearbeitet, Herr Lang die Eisen-, Aluminium- und Silbersalze sowie die Chromate, Herr



Priglinger die komplexen Kobaltsalze, Herr Philippi die komplexen Platinsalze und Jodide untersucht.

### Experimenteller Teil.

#### Physikalische Verhältnisse des kapillaren Aufstieges.

Bei dieser Untersuchung erfolgte der Aufstieg mit einigen besonders vermerkten Ausnahmen in mit Wasserdampf gesättigter Luft unter Anwendung der Vorrichtungen, die in der Mitteilung »Über den kapillaren Aufstieg von Säuren«<sup>1</sup> beschrieben worden ist. Wo der Aufstieg in gewöhnlicher Luft untersucht wurde, wird es durch die Bemerkung »Luft« bezeichnet werden. Wenn der Deutlichkeit halber besonders darauf hingewiesen werden soll, daß der Aufstieg in gesättigter Luft vor sich ging, steht »Rohr«.

Bei dieser Untersuchung wird noch häufig der Kunstgriff gebraucht, auf neutralem Azolitminpapier die Farbenänderung beim Aufstieg sehr schwach sauer reagierender Salze dadurch deutlicher zu machen, daß man es vorübergehend in Ammoniakgas hängt und dann etwa 10 Minuten an freier Luft liegen läßt. Auch dieses ist in der eben zitierten Abhandlung schon beschrieben. Wenn bei der Beschreibung der Versuche »NH<sub>3</sub>« steht, so ist dieser Kunstgriff damit gemeint.

In einigen Fällen erwies es sich notwendig, den Aufstieg auf größere Strecken hin zu verfolgen. Bei vertikal gestellten Streifen ist die Versuchsanordnung unbequem, außerdem hat sich gezeigt, daß das Papier, horizontal gelegt, Wasser rascher aufnimmt. In solchen Fällen wurde eine feuchte Kammer benutzt, die bei Besprechung der Versuche mit Jodkalium beschrieben werden wird.

Wo nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, stiegen die untersuchten Flüssigkeiten immer bei 100 mm auf.

Für das Adsorptionsvermögen des Löschpapiers von Munktell in Grycksbo in Schweden, welches bei den Versuchen dieser Mitteilung verwendet worden ist, gilt gleichfalls die

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1910.

Bemerkung der zitierten Mitteilung »Über den kapillaren Aufstieg von Säuren«, daß es etwas weniger adsorbiert wie das früher verwendete, die Steighöhen infolgedessen größer sind.

Zur Orientierung seien die Zahlen für Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure noch einmal angeführt. Sie wurden durch Messung im »Rohr« erhalten, während bei den ersten Versuchen mit den anderen Papiersorten in »Luft« untersucht wurde. Zum Vergleich sind die Zahlen vermerkt, welche das neue Papier in »Luft« gibt.

		$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Salzsäure:							
Altes Papier	Luft . . . .	—	72	57	34	19	10
Neues Papier	{ Luft . . . .	99	77	66	44	27	14
	{ Rohr . . . .	—	73	60	39	23	13
Schwefelsäure:							
Altes Papier	Luft . . . .	98	65	53	—	18	—
Neues Papier	{ Luft . . . .	100	80	64	42	27	15
	{ Rohr . . . .	100	76	60	40	26	15
Salpetersäure:							
Altes Papier	Luft . . . .	96	67	54	—	21	—
Neues Papier	Rohr . . . .	99·5	77	—	—	25	15

Auch der Aufstieg von Salzen und anderen Stoffen erfolgt in der neuen Papiersorte höher als in der alten. Es wird hierauf bei verschiedenen Untersuchungsobjekten noch eingegangen werden.

Diese Verschiedenheiten der Papiersorten rühren von einem verschiedenen Aschengehalt wohl nicht her; die frühere enthielt in  $1\text{ cm}^2$   $0\cdot0000744\text{ g}$  Asche, die jetzige  $0\cdot000761\text{ g}$ .

### Beschlag im Rohre.

Läßt man Lösungen in einem Streifen aufsteigen, der entweder mit einem oben geschlossenen Glasrohr umgeben ist, das die Verdunstung hindert, oder in einem allseitig geschlossenen Gefäße, das aber rohrartig verengt ist, so beobachtet man an der Innenwand des Rohres das Auftreten eines leichten Beschlages von Wassertröpfchen, der ungefähr eine Höhe von 40 bis 50 *mm* hat. Die Erscheinung ist anfänglich als zufällig betrachtet worden, sie hat sich aber später immer

wieder eingestellt und trat regelmäßig ein, wenn sorgfältig darauf gesehen wurde, daß vorher alle in Betracht kommenden Teile gleiche Temperatur angenommen haben. Ausnahmslos haben wir die Erscheinung bei verdünnteren Lösungen, von  $N_{10}$  angefangen, bemerkt, bei normalen Lösungen blieb sie so gut wie immer aus. Daraus geht hervor, daß verdünntere Lösungen im Streifen einen höheren Dampfdruck besitzen, als unter sonst gleichen Umständen der Flüssigkeit für sich zukommt.

### Verteilung der Flüssigkeit im Streifen beim Aufstieg.

In einem Streifen stieg in der feuchten Kammer destilliertes Wasser auf. Als dieses bis 440 *mm* angekommen war, wurde der Streifen in die Stücke 380 bis 440, 310 bis 370, 170 bis 230, 100 bis 160 und 30 bis 90 *mm*, also in je 60 *mm* lange Stücke zerschnitten, diese in Wägegläschen gewogen und nach dem Trocknen auf 100° wieder gewogen. Das abgegebene Wasser betrug bei den einzelnen Stücken in der angegebenen Reihenfolge:

0·2144   0·2954   0·3355   0·3527   und   0·3540 *g*.

Das Gewicht der trockenen Streifen schwankte zwischen 0·1811 und 0·1929 *g*. Rechnet man die Wassermengen auf 1 *g* trockenes Papier, so bekommt man:

1·114   1·55   1·83   1·91   1·96 *g* Wasser.

Trägt man die Werte als Ordinaten auf, während als Abszissen die Mitten der eben genannten Strecken genommen werden, so erhält man folgende Kurve.

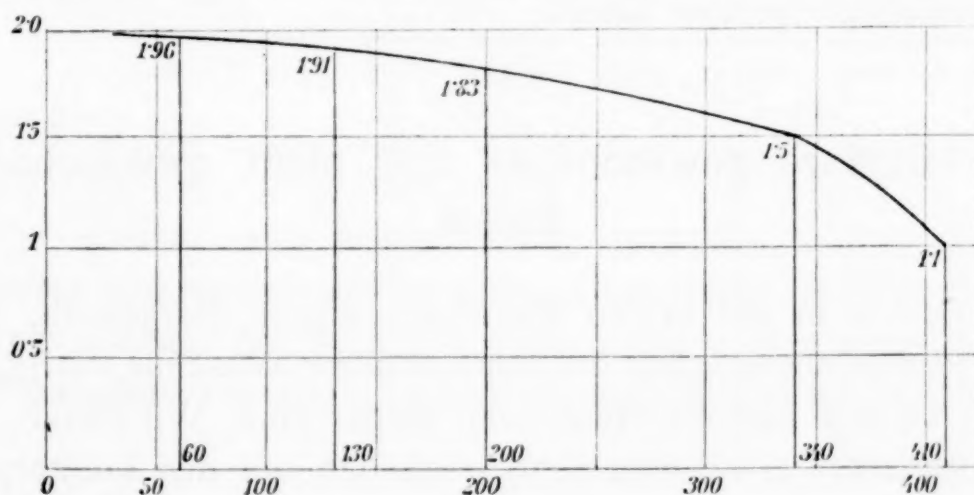


Fig. 1.



Das Papier ist demnach in den höheren Schichten weniger feucht als in den unteren.

Es ist anzunehmen, daß die abfallende Kurve im wesentlichen dieselbe Form hat, wenn der Aufstieg nur bis 100 geht. Dafür sprechen die Erscheinungen, die eintreten, wenn man durch Eintauchen in ein Gas oder eine Flüssigkeit Farbenveränderungen hervorruft. Sie treten im oberen Teile der Strecke, die überhaupt gefärbt wird, stets rascher und deutlicher ein wie im unteren, wenn das Papier zuvor zwischen Filtrierpapier nicht abgepreßt wird, sind aber sofort ganz gleich, wenn solches geschieht. Der erwähnte Unterschied gleicht sich allmählich aber aus. Der obere, weniger feuchte Teil saugt eben das Reagens rascher ein als der untere, feuchtere und infolgedessen muß die Farbenreaktion im oberen sich rascher vollziehen. Aus der Form der Kurve geht hervor, daß bei Steigversuchen mit geringen Konzentrationen, also geringer Steighöhe des Gelösten, der gelöste Stoff bloß in jenen Bereich gelangt, in welchem die Kurve nur allmählich fällt.

Bei größeren Konzentrationen reicht aber die Steighöhe auch in jenen Teil der Kurve, der stark abfällt, es sollte daher im Papier das Gelöste im oberen Teile eine größere Konzentration haben als im unteren. Dem gegenüber sei aber bemerkt, daß wir bei den sehr zahlreichen Versuchen (vom Cerinitrat abgesehen, bei welchem wahrscheinlich komplizierte Vorgänge im Papier selber eintreten), bei welchen im Papier Farbenreaktionen eingeleitet wurden, eine Verschiedenheit der Färbung in den einzelnen Höhen der Zone, die überhaupt gefärbt wird, nicht wahrgenommen haben.

### Mit Salzsäure gewaschenes und nicht gewaschenes Papier.

Schon in der ersten Mitteilung wurde festgestellt, daß die Adsorptionsfähigkeit des Papiers durch Waschen verringert wird, bei ihm also die Steighöhen größer sind. Wir haben, um den seinerzeit erwähnten Schwierigkeiten mit den Indikatoren zu begegnen, neuerdings Chromsäure untersucht, deren Eigen-



farbe im Papier leicht zu sehen ist und die mit Silbernitrat einen gefärbten Niederschlag gibt.

Die Lösungen stiegen bis 100 *mm* auf, beim ungefärbten Papier wurde die obere Grenze der Gelbfärbung, beim Azolitmin die obere Grenze der Rotfärbung abgelesen. Hierauf wurden die Streifen in Silbernitrat getaucht. Wie schon in der zitierten Mitteilung angegeben ist, wird hierdurch die Zone von Null bis zum oberen Ende von Rot im Azolitminpapier licht, die Zone von Rot bis zum oberen Ende dunkel rot.

Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> . Wasser 100.	Gewaschenes Papier weiß		Nicht gewaschenes			
			N/10		N/100	
	N/10	N/100	weiß	Azolit.	weiß	Azolit.
Gelbfärbung.....	87	—	97	77	—	28
Silberreaktion .....	83	50	77	78	30	28

Beim gewaschenen Papier geht also auch hier die Adsorption höher hinauf als im ungewaschenen. Der Indikator hat bei letzteren kaum Einfluß.

Beim Aufsteigen im weißen Papier ist, gleichgültig ob es gewaschen ist oder nicht, das obere Ende der gelben Zone (6 bis 8 *mm*) etwas lichter, wenn die N/10 Lösung steigt, dagegen merklich tiefer gelb bei der N/100.

Es wurden auch Kobaltsulfat und Kupferchlorid untersucht. Papier weiß.

#### Kobaltsulfat.

Wasser 100.	N/10		N/50		N/100		N/200	
	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.
Färbung durch S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....100	95	69	63	51	38	30	22	

Im gewaschenen Papier erfolgt auch das Steigen ganz allgemein viel rascher wie im nicht gewaschenen. Bei der N/200-Lösung wurden die Steighöhen für diese Zeiten verglichen. Die Flüssigkeit war nach gleichzeitigem Eintauchen gestiegen auf:

Gewaschenes Papier .....	50	60	70	80	90	100 <i>mm</i>
Nicht gewaschenes Papier ..	39	47	54	61	68	74 <i>mm</i>

**Kupferchlorid.**

	$N/5$		$N/50$		$N/100$	
	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.
SH <sub>2</sub> -Färbung . . . . .	94	87	62	44	42	32

Beide Metallsalze steigen im gewaschenen Papier höher.

In der früher zitierten Mitteilung wurde angegeben, daß das Waschen des Papiers für die Adsorption von Natronlauge im Gegensatz zu Säuren und Salzen fast ohne Einfluß ist; neuerliche Versuche haben das bestätigt. Bei den Säuren kann, wie schon früher erwähnt wurde, die Herabsetzung der Steighöhe im nicht gewaschenen Papier daher kommen, daß die alkalische Asche des ungewaschenen Papiers einen Teil der Säure neutralisiert.

Daß damit die Erscheinungen nicht so ohne weiteres erklärt werden können, wurde auch schon hervorgehoben. Um so mehr schien es notwendig, für die Salze festzustellen, ob die erheblichere Adsorption im nicht gewaschenen Papier auf eine Ausfällung der Salze durch die Asche zurückzuführen ist.

Es wurde hiezu  $1/100$  CuCl<sub>2</sub>- und  $1/50$  CoSO<sub>4</sub>-Lösung mit sorgfältig gewaschenem Calciumcarbonat im Überschuß versetzt und eine halbe Stunde, also ungefähr die Dauer des Anstieges im Papier, geschüttelt. Sodann wurde filtriert, der Filterinhalt sorgfältig ausgewaschen und nach dem Lösen in Salzsäure mit SH<sub>2</sub>, beziehlich S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> auf einen Metallgehalt geprüft.

Der Kalk von der Behandlung des Kupfersalzes gab eine eben nur wahrnehmbare Färbung, der vom Kobalt allerdings eine starke Färbung und nach einigem Stehen einen leichten Niederschlag. Das Kupfer ist also so gut wie nicht ausgefällt worden und deshalb kann nicht angenommen werden, daß das Zurückbleiben im nicht gewaschenen Papier auf die Ausfällung als solche zurückzuführen ist. Vermutlich hat stärker aschehaltiges Papier ein stärkeres Adsorptionsvermögen als ascheärmeres Papier. Der Unterschied, von dem die Rede ist, gehört also dann ausschließlich in das Kapitel der Adsorptionserscheinungen.

Bemerkenswert ist, daß der mit dem Kupfersalz in Berührung gestandene Kalk trotz der eben nur nachweisbaren

Kupfermenge doch eine deutliche Grünfärbung angenommen hatte. Der Kalk von der Behandlung des Kobaltsalzes war trotz größeren Kobaltgehaltes eben nur wahrnehmbar rötlich gefärbt.

Beim Kobalt ist die Fällung durch Kalk viel erheblicher. Es rührt dieses daher, daß, wie leider beim Versuch übersehen wurde, bei den eingehaltenen Konzentrationen Gips und damit auch Kobalthydroxydul oder ein basisches Salz ausfallen muß.

Anschließend daran wurde noch untersucht, ob gewaschenes Papier, neuerlich auf den Aschegehalt des ungewaschenen gebracht, auch die Adsorptionsfähigkeit des letzteren annimmt.

Bei dem Aschegehalt des verwendeten Papiers war solches leicht zu erreichen, indem das gewaschene in Kalkwasser getaucht, rasch zwischen Papier abgetrocknet, längere Zeit in einer Kohlensäureatmosphäre belassen, dann bei 100° getrocknet wurde. Um wieder normale Feuchtigkeit anzunehmen, blieb es dann einige Stunden an freier Luft liegen. Es wurde wieder  $\frac{1}{50}$   $\text{CoSO}_4$  und  $\frac{1}{100}$   $\text{CuCl}_2$  100 mm aufsteigen gelassen und die Steighöhe der Metalle mit  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ , beziehungsweise  $\text{SH}_2$  bestimmt.

1. Papier gewaschen, 2. nicht gewaschenes, 3. imprägniertes Papier.

	1	2	3
$\text{CoSO}_4$ .....	66	56	55
$\text{CuCl}_2$ .....	47	27	28

Die Imprägnierung hat also in der Tat dem gewaschenen Papier die im ungewaschenen Zustand eigentümliche größere Adsorptionsfähigkeit wiedergegeben.

Dagegen ist die Schnelligkeit des Steigens nicht auf dasselbe Maß gekommen. Das imprägnierte Papier ließ allerdings etwas langsamer steigen als das gewaschene, aber doch viel rascher als das ungewaschene. Das Verhältnis der Steighöhen war bei den drei Papieren 1, 2 und 3 wie 85 : 62 : 77.

### Einfluß der Temperatur.

Bei verschiedenen Temperaturen muß die Steigzeit bei gleicher Steighöhe der Flüssigkeit und gleicher Beschaffenheit



des Papiers sich ändern, da die Reibung der Flüssigkeit sich ändert. Ob auch die Steighöhe der gelösten Substanz geändert wird, war von vornherein nicht sicher. Die Feststellung dieser Tatsache hatte einiges theoretisches Interesse, für die Steigversuche auch noch eine praktische Bedeutung; denn erstlich ist es für die Messungen von Wichtigkeit, ob die herrschende Temperatur vernachlässigt werden kann. Weiterhin könnten, wenn letzteres gilt oder der Einfluß der Temperatur sicher in Rechnung gezogen werden kann, Steigversuche erheblich abgekürzt werden, indem sie bei höherer Temperatur, also bei viel geringerer Steigzeit ausgeführt werden.

Versuche mit  $N_{50}$  HCl und Azolitminpapier zeigten folgendes:

In der ersten Reihe sind die Steighöhen der Flüssigkeit, in der zweiten die Steighöhen der Salzsäure bei Zimmertemperatur angegeben. Die dritte gibt die Steighöhen der Säure bei 60°, die vierte der wieder auf Zimmertemperatur abgekühlten Flüssigkeit an. Die fünfte gibt die Säurezahlen für gewöhnliche Temperatur, die sechste für 70°, die siebente für 100°.

		Steigzeit in Minuten								
1. Flüssigkeit . . . . .	20	30	40	50	60	70	80	90	100	20
2. Säure bei Zimmer- temperatur . . . . .	8	14	17	21	25	28	30	36	41	—
3. 60° . . . . .	7	12	14	18	22	25	28	32	36	—
4. Wieder Zimmer- temperatur . . . . .	—	—	16	19	24	28	30	35	40	—
5. Zimmertemperatur	12	—	17	22	26	29	33	37	41	20
6. 70° . . . . .	—	11	15	17	21	26	28	33	37	7
7. 100° . . . . .	—	—	14	16	22	25	29	33	37	4·5

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Steigen, je höher die Temperatur ist, desto rascher erfolgt, ferner daß bei steigender Temperatur die Säure weniger hoch steigt wie bei gewöhnlicher und nach dem Abkühlen wieder höher ansteigt. Die Differenzen sind überhaupt nicht sehr groß und hat weiter steigende Temperatur keinen sichtlichen Einfluß mehr.

Die Streifen hingen in Kolben, an welchen Glasröhren angeschmolzen waren. Die Kolben standen in Doppelbecher-



gläsern mit Wasser der angegebenen Temperatur. Ein einfacher Korkverschluß gestattete, das Papier in die Salzsäure erst dann einzutauchen, wenn gleichmäßige Erwärmung anzunehmen war.

### Einfluß indifferenter Lösungsgenossen.

Auch dieses festzustellen hatte theoretisches und praktisches Interesse. Viele organische Stoffe lösen sich in Wasser so wenig, daß mit diesem nur sehr verdünnte Lösungen herstellbar sind, weit besser aber in Alkohol, selbst wenn er verdünnt ist. Es wurde der Einfluß von Alkohol und von Glycerin untersucht.

#### Alkohol.

50 cm<sup>3</sup> N/50 Salzsäure und N/50 NaOH wurden einmal mit Wasser, das andere Mal mit Alkohol auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht. Die letzteren Mischungen hatten also als Lösungsmittel etwa 50prozentigen Alkohol. Die Steighöhe für Flüssigkeit, für Salzsäure und Ätznatron waren:

Flüssigkeit.....	30	40	50	60	70	80	90	100
N/100 ClH ohne Alkohol....	—	13	15	16	18	21	24	27
N/100 ClH mit Alkohol....	—	10	12	15	17	19	22	24
N/100 NaOH ohne Alkohol..	18	23	27	—	—	40	47	52
N/100 NaOH mit Alkohol...	8	—	—	18	20	24	26	27

Die Steigzeit ist bei den alkoholischen Lösungen doppelt so groß wie bei den rein wässerigen, bei der N/100 NaOH war sie 45, beziehlich 22 Minuten.

Bei der Salzsäure übt die Gegenwart von Alkohol einen sehr geringen Einfluß auf die Steighöhe, bei dem Natriumhydroxyd aber einen sehr großen; Alkohol drückt die Steighöhe des Natriumhydroxydes auf etwa die Hälfte.

Da auch bei verdünnt alkoholischen Salzlösungen eine viel größere Steigzeit zu beobachten war, haben wir die Steigzeiten einiger Gemische von Alkohol und Wasser festgestellt.

Die Lösungen wurden nach Volumprozenten hergestellt.

Alkohol	Wasser	Steigzeit in Minuten
100%	0%	22·5
75	25	34
50	50	58
25	75	29
0	100	19

Es ergibt sich somit, daß 50prozentiger Alkohol die größte Steigzeit hat und diese sowohl gegen reinen Alkohol wie gegen reines Wasser fällt. Die Steigzeit ist also bei jenen Mischungen am größten, bei welchen die größte Kontraktion auftritt, die also die größte innere Reibung besitzen.

Der Unterschied zwischen reinem Alkohol und reinem Wasser ist verhältnismäßig gering.

Bemerkenswert ist, daß der erwähnte Abfall der Steigzeiten verändert ist, wenn Alkohol verschiedenen Prozentgehaltes Natriumäthylat, beziehlich Natriumhydroxyd gelöst enthält.

Zu diesen Versuchen wurde das Azolitminpapier im Vakuum über  $H_2SO_4$  bei  $120^\circ$  getrocknet und die Streifen möglichst rasch in die mit den alkoholischen Lösungen schon beschickten Kolben eingeführt.

Die Färbung, die Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung auf getrocknetem Papier hervorruft, ist grünlich, undeutlich abgegrenzt und deshalb schwierig abzulesen. Es tritt blaue Färbung ein, wenn die rasch abgepreßten Streifen durch Wasser gezogen werden. Da dieser Farbumschlag, wenn auch wenig, doch aber immerhin einige Zeit braucht und eine Art Verwaschung der Grenzen eintritt, sind auch diese Ablesungen ziemlich ungenau. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind die Ablesungen des alkoholfuchten Streifens, die eingeklammerten die nach dem Anfeuchten in Wasser. Aufstieg bis 100 mm.

**Natriumäthylatlösung**  $N/_{100}$ , der Alkoholgehalt war 100, 80, 60, 50, 40, 20 und 10%.

Alkohol	100	80	60	50	40	20	10%
Färbung	(35)	23 (22)	24 (24)	(27)	25 (25)	35 (35)	35 (35)
Steigzeit in Minuten	19	27	39	45	—	31	37

Die Steigzeit ist auch hier bei den Lösungen von 50prozentigem Alkohol am größten, sie fällt gegen 100prozentigen Alkohol ganz so wie bei den Mischungen, die nur Alkohol und Wasser enthalten; gegen den zehnprozentigen Alkohol ist der Abfall aber ein viel geringerer.

Was den Aufstieg des Natriumäthylates, beziehlich des Natriumhydroxydes anbetrifft, so ist er höher bei den Lösungen,

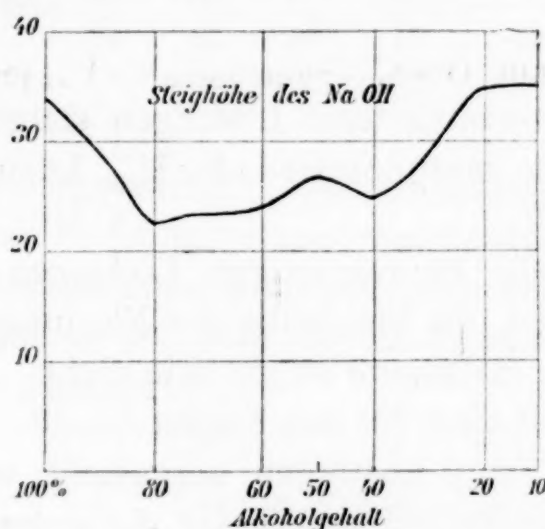


Fig. 2.

in denen Alkohol oder Wasser stark vorwaltet, niedriger bei den Mischungen, in denen der Unterschied zwischen Alkohol- und Wassergehalt geringer ist. Die beiden Äste der Kurve zeigen einen deutlichen Unterschied. Dieser ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei hochprozentigem Alkohol Natriumäthylat, bei niedrigprozentigem so gut wie ausschließlich Natriumhydroxyd gelöst ist.

Um festzustellen, wie sich die Steighöhe von Natriumäthylat verhält zu der Steighöhe von Natriumhydroxyd in Wasser, wurden absolut alkoholische Lösungen von Natriumäthylat von verschiedener Konzentration untersucht. Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene. Auch hier wurden die Streifen durch Wasser gezogen. Diese Ablesungen sind wieder eingeklammert.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Färbung .....	$\left\{ \begin{array}{l} 81 \text{ (80)} \\ 82 \text{ (80)} \\ 74 \text{ (74)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 75 \text{ (65)} \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \text{ (60)} \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \text{ (25)} \text{ (25)} \text{ (30)} \\ — \\ — \end{array} \right.$
Steigzeit in Minuten ...	19, 16	—	16	18, 18



Der Gehalt an Natriumäthylat hat auf die Steigzeit kaum einen Einfluß.

Die Ablesungen geben wechselnde Zahlen, sie zeigen aber doch, daß bei gleichem Natriumgehalt die Adsorption für Natriumäthylat eine andere ist als für Natriumhydroxyd.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	
Natriumäthylat.....	78	70	60	30	(Mittel der Zahlen)
Natriumhydroxyd <sup>1</sup> ....	71	66	53	43	

Bei den konzentrierteren Lösungen steigt Natriumäthylat höher auf, bei der verdünntesten, der  $1/_{100}$  Lösung aber sprunghaft viel niedriger.

Alkoholzusatz zu wässerigen Lösungen erniedrigt, wie gezeigt worden ist, die Steighöhe des Natriumhydroxydes sehr erheblich, die der Salzsäure so gut wie nicht.

Letzteres gilt auch für das Kupferchlorid.

Es wurden  $N/_{100}$  Lösungen hergestellt, von welchen die eine als Lösungsmittel reines Wasser, die andere 50prozentigen Alkohol enthielt. Aufstieg in Azolitminpapier bis 100, zum Schlusse wurde der Aufstieg des Metalls mit Schwefelwasserstoff festgestellt.

Flüssigkeit	30	40	50	60	70	80	90	100	SH <sub>2</sub> - Reaktion	Steigzeit in Minuten
Wasser.. .. .	—	13	—	19	22	25	28	32	(32)	25
Verd. Alkohol ..	10	13	17	19	23	25	27	30	(30)	52

Die Steigzeit ist also auch bei einem Metallsalz bei verdünntem Alkohol doppelt so groß wie bei Wasser. Die Steighöhen des Salzes werden durch einen Alkoholzusatz nicht merklich beeinflußt.

### Glycerin.

Ähnlich wie beim Alkohol wurde für das Glycerin beobachtet, daß ein Zusatz desselben, gleichgültig, welcher Stoff gelöst ist, die Steigzeit vergrößert. Da ein Zusatz von 50% Glycerin die Steigzeit sehr unbequem verlängerte, wurde mit

<sup>1</sup> Besonderer Versuch.



Ausnahme eines Versuches nur der Zusatz von 25% untersucht.

Was die Steighöhen der gelösten Stoffe anbetrifft, fand sich Ähnliches wie beim Alkohol. Salzsäure und ein Schwermetallsalz (Nickelsulfat) erfahren keine Veränderung, wohl aber Natriumhydroxyd, und zwar ist hier keine Verminderung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung zu konstatieren.

Salzsäure. Aufstieg bis 100.

$N/_{20}$	Reines Wasser	50% Glycerin
Rotfärbung...	61	60

Die für das 50prozentige Glycerin angegebene Zahl ist aus den bis 70 mm Feuchtigkeitsaufstieg beobachteten Werten extrapoliert worden, da ein weiteres Steigen von da ab außerordentlich langsam verlief. Von 30 bis 70 mm hatte der Aufstieg eine Stunde gedauert.

Salzsäure  $1/_{100}$ .

	Lösung in reinem Wasser	25% Glycerin
Rotfärbung.....	23	24
Steigzeit in Minuten.....	20	55

Natronlauge. Aufstieg bis 100.

	Lösung in reinem Wasser	Steigzeit in Minuten	25% Glycerin	Steigzeit in Minuten
$N/_{20}$ Blaufärbung.	68	21	83	48
$N/_{100}$ Blaufärbung	50	21	67	48

Kalilauge.

$N/_{20}$ .....	68	—	83	—
$N/_{100}$ .....	50	—	60	—

Nickelsulfat. Reaktion mit  $S(NH_4)_2$

	Lösung in reinem Wasser	Steigzeit in Minuten	25% Glycerin	Steigzeit in Minuten
$N/_{20}$ .....	73	25	70	43
$N/_{100}$ .....	33		30	

Anschließend an diese Versuche wurde noch ermittelt, welchen Einfluß ein Glycerinzusatz bei Borsäurelösungen hat. Es war anzunehmen, daß die Borsäure, die in rein wässrigen Lösungen als schwache Säure relativ hoch aufsteigt, durch Glycerinzusatz in eine stärkere Säure verwandelt wird und

relativ niedriger aufsteigt. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, doch sind die Unterschiede nicht sehr groß. Zum Vergleich sind die für wässrige Borsäurelösung schon früher angegebenen Werte nochmals angeführt.

**Borsäure.** Glycerinzusatz 25 0/0. Aufstieg bis 100. Azolitminpapier.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{100}$
25 0/0 Glycerin . . .	78	73	43
Wasser allein . . . .	85	80	(?)

## Salze der Alkalien und alkalischer Erden.

### Primäres und sekundäres Natriumcarbonat.

Beim sekundären Natriumcarbonat wurde früher gefunden, daß dieses bei größeren Konzentrationen Azolitminpapier höher blau färbt als eine äquivalente Lösung von Natriumhydroxyd, daß aber bei sehr kleinen Konzentrationen dieser Unterschied aufhört. Dieses läßt auf vollständige Hydrolyse schließen. Wir verdanken aber Prof. Wegscheider die Mitteilung, daß nach den bekannten Messungen für eine  $N/_{200}$  Sodalösung nur Hydrolyse auf die Hälfte besteht. Es wäre nun nicht ausgeschlossen, daß bei Kapillarvorgängen die Hydrolyse überhaupt weiter geht, weil bei solchen  $\text{CO}_2$  gasförmig entweichen und dadurch schon die Hydrolyse vollständiger werden kann.

Wir haben zunächst Natriumhydrocarbonat untersucht und zunächst gefunden, daß dieses viel höher steigt als das sekundäre Salz. Die ersten drei Konzentrationen rufen unter der »feuchten« Zone deutliche Blaufärbung hervor, die  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  nur Violettfärbung.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Färbung bis . . . . .	96	96	93	88	84

Dieselben Lösungen stiegen nun in allseitig geschlossenen Gefäßen auf, in denen die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt war. Es trat keine Blaufärbung, sondern nur schwache Violettfärbung auf. Schneidet man aber die Streifen, nachdem die Flüssigkeit bis 100 gestiegen war, bei 0 und 100 ab und läßt sie an der Luft liegen, so tritt Blaufärbung ein.

$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
70 bis 100	70 bis 95	70 bis 95

Läßt man die Streifen mit  $N/_{200}$  Lösung, die in Luft, beziehlich  $\text{CO}_2$  sich getränkt hatten, an der Sonne eintrocknen, so treten folgende Färbungen auf:

		Violett	Blau
Kohlendioxyd . . . . .	rot bis 45	bis 85	95 bis 100
Luft . . . . .	bis 15 violett, bis 55 bläulich	85	rot 85 bis 100

So viel ist sicher, daß beim Aufstieg in Kohlensäureatmosphäre die alkalische Reaktion weiter hinaufgeht als in Luft. Das Bicarbonat kann also auch bei großen Verdünnungen ebenso hoch wie andere Alkalisalze steigen, während das sekundäre Carbonat, wie erwähnt, Steighöhen hat, die sehr niedrig sind. Es ist leicht möglich, daß der Einfluß der Kohlensäureatmosphäre darauf zurückzuführen ist, daß der Zerfall in sekundäres Carbonat beeinträchtigt ist.

Deshalb wurde auch versucht, beim sekundären Salz festzustellen, ob die Hydrolyse desselben etwa dadurch herabzudrücken ist, wenn sich der Streifen zwischen Glasplatten befindet. Das Entweichen von  $\text{CO}_2$  war dabei ja berücksichtigt. Es haben sich aber Unterschiede nicht ergeben.

		$N/_{100}$	$N/_{300}$
Rohr	} Blaufärbung bis {	52	18
Glasplatten		52	19

Jodkalium.  $1.66 \text{ g in } 160 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ . Aufstieg in weißem Papier bis 100. Die bei 100 abgeschnittenen Streifen wurden in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Nitrit getaucht.

	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$	$N/_{1000}$
Reaktion bis . . . . .	95	94	95	95	95	95
	(braun)	(braun)	(braun)	(blau)	(blau)	(blau)
Stärkere Färbung . .	keine	90 bis 94	92 bis 93	91 bis 94		

Bei den letzten drei Lösungen trat die Blaufärbung zwischen 91 und 94 fast augenblicklich, in der Zone 0 bis 91 aber erst nach einiger Zeit und um so später ein, je verdünnter die Lösung war.

Es zeigt sich also zunächst, daß beim Jodkalium eine geringe Adsorption zwar eintritt, die Steighöhen aber mit



steigender Verdünnung nicht abnehmen, was mit den sonstigen Beobachtungen nicht übereinstimmt.

Um hierüber genaueren Aufschluß zu erhalten, wurde der Aufstieg bis auf 500 *mm* ausgedehnt. Da sich gezeigt hatte, daß die Steigzeit für gleiche Strecken in horizontal liegenden Streifen viel geringer ist als in vertikal stehenden, wurde eine feuchte Kammer hergestellt, in welcher die Streifen auf schmalen Glaslinealen lagen. Das eine Ende war abgeknickt und tauchte in schmale Glaströge 10 *mm* ein. Die Glaströge faßten 70 *cm*<sup>3</sup>, also so viel, daß die eintauchenden Streifen praktisch bis zum Schlusse gleich tief eintauchen mußten. Unterhalb der Glaslineale war feuchte Watte eingelegt. Die Kammer war ein niedriger Holzkasten, 81 *cm* lang, 14 *cm* breit und 6 *cm* hoch. Sie wurde innen mit Paraffin überzogen, mit Glasplatten zugedeckt und war genug geräumig, um vier Tröge und Glaslineale aufzunehmen. Die Steigzeit wird besonders bei so langen Strecken schon durch relativ geringe Temperaturschwankungen stark beeinflußt. Da uns für die ziemlich voluminösen Kammern ein Thermostat nicht zur Verfügung stand, wurde dort, wo es sich um Ermittlung der Steigzeiten handelt, in der Kammer vergleichsweise stets auch destilliertes Wasser aufsteigen gelassen und so die Temperaturschwankungen eliminiert.

Da es immerhin möglich war, daß das Verhältnis der Strecken, bis zu welchen Salz, beziehlich Wasser aufsteigen, mit der absoluten Steighöhe sich ändert, wurde in einem Fall eine  $N/_{100}$  Jodkaliumlösung bis 100, 200, 300 und 400 *mm* aufsteigen gelassen und mit salpetriger Säure die Strecken, bis zu welchen Jod nachweisbar ist, bestimmt.

Steighöhe	Jodreaktion	Für 100 berechnet	Steigzeit in Minuten	Diese für 100 berechnet
100.....	95	95	20	20
200.....	190	95	80	40
300.....	285	95	165	55
390.....	370	95	510	130

Das Jodkalium steigt demnach im Verhältnis zum Wasser immer gleich hoch auf. Die Steigzeit nimmt, auf die gleiche Strecke reduziert, aber immer mehr zu, was durch die vermehrte Reibung unschwer zu erklären ist.



Vergleichende Versuche mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von Jodkalium in der feuchten Kammer ergaben folgendes.

Die Tabelle anbelangend, sei erwähnt, daß bei jeder neuen Beschickung der feuchten Kammer auch Wasser zum Aufstieg kam. Die zusammengehörigen frühzeitig untersuchten Streifen sind in der Tabelle mit Klammern zusammengefaßt. Wenn die Flüssigkeit auf 500 gestiegen war, wurde bei 500 abgeschnitten und durch salpetrige Säure gezogen.

						Jodreaktion
{	H <sub>2</sub> O	bei 500 nach 404 Minuten	.....	—		
	N/50 KJ	» » »	420	»	.....	470 mm
	N/200 KJ	» » »	385	»	.....	470
{	H <sub>2</sub> O	» » »	417	»	.....	—
	N/100 KJ	» » »	395	»	.....	480
{	H <sub>2</sub> O	2 » »	405	»	.....	—
	1. N/500 KJ	» » »	415	»	.....	469
	2. N/500 KJ	» » »	394	»	.....	469

Bei allen diesen Steigversuchen, auch bei solchen, wo reines H<sub>2</sub>O oder Salze, die kein Jod enthalten, untersucht wurden, zeigte sich etwas unterhalb der Grenze der feuchten Zone eine schwache Braunfärbung, die bestimmt nicht von Jod herrührt und die von mitgeführten Verunreinigungen des Papiers herrühren dürfte. Goppelsroeder hat das Auftreten dieser braunen Zone auch schon bemerkt.

Ob diese die braune Jodzone ist, die Goppelsroeder beschreibt, können wir nicht beurteilen; es ist sicher, daß ihre Färbung von Jod nicht herrührt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß selbst, wie dieses tatsächlich geschehen, die Streifen aus der Mitte eines und desselben Papierblattes geschnitten werden, die Steigzeiten des Wassers nicht gleich sind. Die geringen Unterschiede, die bei den Salzlösungen derselben Konzentration auftreten, sind also ganz belanglos.

Die Versuche mit dem 500 mm langen Streifen zeigen abermals, daß zwischen den Konzentrationen von N/10 bis N/100 ein Unterschied in der Steighöhe nicht eintritt, was von den meisten anderen Beobachtungen bei den Steigversuchen

abweicht und ebenso von den Gesetzmäßigkeiten bei Adsorptionsversuchen im allgemeinen.

Bei dem Aufstieg der KJ-Lösungen wurde die Beobachtung gemacht, daß nicht nur an der oberen Grenze des Aufstieges eine stärkere Reaktion auf Jod stattfand, sondern auch tiefer liegende Stellen des Papiers, die zufälligerweise geknickt waren. Diese stärkeren Färbungen an der oberen Grenze der Reaktion konnten deshalb möglicherweise daher rühren, daß diese Papiere an diesen Stellen trockener sind als an den anderen, deshalb mehr salpetrige Säure einsaugen und deshalb relativ mehr Jod frei wird als an den feuchten Stellen, in die relativ weniger salpetrige Säure eindringen kann.

Um dieses festzustellen, wurde ein Streifen, in dem Jodkalium ( $N/_{100}$ ) bis 100 aufgestiegen war, bei 50, 75, 90, 95 und 100 zerschnitten, die Teile im Vakuum getrocknet und dann mit den getrockneten Stücken die Reaktion mit  $HNO_2$  vorgenommen. Auch hier, wo alle Papierstücke die salpetrige Säure gleich rasch aufsaugen müssen, war die Jodabscheidung bei 90 bis 95 am stärksten.

Ganz dieselbe Erscheinung trat auch bei 500 mm langen Streifen ein, die nach dem Zerschneiden in kleine Stücke im Vakuum getrocknet wurden. Auch hier trat eine stärkere Reaktion in den Streifenteilen ein, in denen sie auch im ungetrockneten Zustand des Streifens auftrat.

Ganz Ähnliches wurde bei anderen Jodiden gefunden.

Jodammonium. Das käufliche, schwach gelbe Präparat wurde mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak verrieben, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Kalk getrocknet.

Beim Aufstieg in der feuchten Kammer zeigte sich wiederum, daß die Konzentration auf die Steigzeit so gut wie keinen Einfluß hat. Temperaturschwankungen wurden, so wie es beim Jodkalium beschrieben, eliminiert.

Konzentration.....	$1/_{10}$	$1/_{100}$	$1/_{200}$	$1/_{500}$
Steigzeit für 500 mm .....	7h 45m	7h 39m	7h 47m	8h 05m
Konzentration.....	0	$1/_{10}$	$1/_{50}$	$1/_{1000}$
Steigzeit für 500 mm .....	7h 07m	7h 04m	6h 43m	6h 40m
Konzentration.....	0	$1/_{100}$	$1/_{200}$	$1/_{300}$
Steigzeit für 500 mm .....	6h 45m	6h 59m	7h 18m	7h 14m

Konzentration.....	0	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{500}$
Steigzeit für 500 mm .....	6h 56m	6h 51m	6h 58m

Es wurde bei dieser Gelegenheit auch untersucht, ob die Breite des Streifens einen Einfluß auf die Steigzeit hat, ein solcher aber nicht beobachtet. In Streifen von 5, 10 und 20 mm war die Steigzeit einer und derselben Lösung ( $\frac{1}{100}$ ) 7h 20m, 7h 10m, 7h 12m.

Beim Aufstieg von Jodammonium war eine Blaufärbung niemals wahrzunehmen. Es zeigte sich im obersten Teile der feuchten Zone bloß die braungelbe Färbung, die, wie schon früher erwähnt wurde, von zusammengeschwemmten Staubteilchen herrühren dürfte.

Beim Eintauchen der Streifen in salpeterige Säure trat bei den konzentrierten Lösungen Braunfärbung, bei den verdünnten Blaufärbung ein; bei letzteren war das obere Ende aber 10 bis 20 mm dunkler gefärbt. Der Unterschied in der Färbung ist um so größer, je verdünnter die Lösung ist; bei der  $\frac{1}{10}$  Lösung ist ein Unterschied nicht wahrzunehmen. Bei der  $\frac{1}{1000}$  Lösung ist die Färbung im unteren Teil des Streifens fast gar nicht, ganz oben aber sehr deutlich wahrzunehmen.

	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
Jodreaktion bis .....	474	479	479	477	476	473	473

Es wurde versucht, festzustellen, ob neben der Jodanhäufung im oberen Streifen auch eine Anhäufung von  $\text{NH}_3$  nachzuweisen ist. Zu diesem Behufe wurde  $\frac{N}{500} \text{NH}_4\text{J}$  in zwei Streifen bis 500 mm aufsteigen gelassen, diese wie gewöhnlich bei 500 abgeschnitten und zwischen Filtrierpapier abgepreßt; der eine Streifen wurde durch verdünnte  $\text{HNO}_2$ -Lösung, der andere durch Nessler's Reagens gezogen.

Bei der Behandlung mit  $\text{NHO}_2$ -Lösung zeigte sich grau-braune Färbung, die nach wenigen Minuten in Blau überging. Dieselbe reichte bis 473, das oberste Stück (von 463 bis 473) war intensiver gefärbt. Nach einigen Stunden verschwand die Färbung ganz.

Der zweite Streifen wurde durch Nessler's Reagens gezogen, wobei er sich von 0 bis 475 gleichmäßig gelb und von 475 bis 500 intensiv orange färbte. Nach einigen Minuten



gingen beide Färbungen in Grau über, das von 475 bis 500 deutlich dunkler war. Es war an jenen Stellen, bei denen durch  $\text{NO}_2\text{H}$  Dunklerfärbung eintrat, eine Dunklerfärbung durch Nessler'sches Reagens nicht wahrzunehmen.

Es ist mehr wie wahrscheinlich, daß der negative Ausfall mit dem Nessler'schen Reagens nicht dahin zu deuten ist, daß in der Zone der Jodanhäufung eine Ammoniakanhäufung fehlt, sondern damit, daß im Papier die Jodreaktion empfindlicher ist als die auf Ammoniak.

Weiterhin wurde das Aufsteigen einer wässrigen Jodlösung untersucht.

Jod. Mehrfach sublimiert, gesättigte wässrige Lösung, nach der Titration nahezu  $N/500$ . Es stieg gleichzeitig die gesättigte und die halbgesättigte (nahezu  $N/1000$ ) Lösung auf. Das Papier wurde von der eindringenden Flüssigkeit blau gefärbt.

		Steigzeit		
		0h 30m	2h 30m	5h 20m
Feucht	$N/500$ .....	129	277	400
	$N/1000$ .....	104	266	395
Blaufärbung	$N/500$ .....	129	140	130
	$N/1000$ .....	104	125	120

Während demnach am Anfang das Jod ebenso rasch steigt wie das Wasser, bleibt es späterhin zurück und wird seine Strecke sogar kürzer. Späterhin verblaßt die Jodfärbung und, wenn das Wasser bis 500 mm gedrungen ist, sieht man kaum mehr eine Färbung. Die gesättigte und die halbgesättigte Lösung zeigen keine wesentlichen Unterschiede.

Jod-Jodkalium. In  $100\text{ cm}^3$  einer gesättigten wässrigen Jodlösung (zirka  $N/500$ ) wurden 0.166 g Jodkalium eingetragen, so daß dieselbe also in bezug auf Jodkalium  $N/100$  war.

		Steigzeit				
		0h 24m	1h 04m	2h 06m	4h 38m	7h 51m
Feucht	.....	105	184	253	375	500
Blau	.....	100	130	140	160	160

Die Blaufärbung während des Aufsteigens ist deutlich wahrnehmbar. Die Erscheinungen sind ähnlich wie bei wässe-



riger Jodlösung und ist die Färbung bis zum Schlusse wahrzunehmen. Beim Durchziehen durch Nitritlösung färbt sich der Streifen bis 468 blaugrau, von 455 bis 468 reicht eine intensivere Zone; das untere Ende des Streifens, bis 160, wo schon vor der Nitritreaktion Blaufärbung vorhanden war, wird durch das Durchziehen noch intensiver gefärbt, und zwar ungefähr so wie die oberste Zone 455 bis 468. Die obere Zone (455 bis 468) und die untere (0 bis 160) sind ungefähr gleich stark gefärbt.

Jodwasserstoffsäure. Dieselbe wurde zur Reinigung über rotem Phosphor destilliert. Steigversuche, weißes Papier: Nur bei  $N/_{10}$  ist während des Ansteigens Blaufärbung zu sehen.

$N/_{10}$ HJ.....	feucht 137	220	302	452	feucht 500
	blau 100	blau 165	blau 230	blau 340	blau 380
$N/_{200}$ HJ.....	feucht 114	feucht 185	feucht 257	feucht 388	feucht 500
$N/_{500}$ HJ.....	» 114	» 185	» 256	» 382	» 500

Die Blaufärbung während des Ansteigens der  $N/_{10}$  Lösung ist gleichmäßig, d. h. sie zeigt keine intensivere Zone am oberen Ende. Beim Durchziehen durch Nitritlösung färbt sich der Streifen von 0 bis 380 intensiv braunrot, von 380 bis 440 weniger intensiv (graubraun, Stich ins Bläuliche), von 440 bis 465 wieder stärker (rotbraun, aber lichter und weniger intensiv wie zwischen 0 und 380), von 465 bis 475 graubraun, ungefähr der Farbe zwischen 380 und 440 entsprechend. Oberhalb 475 keine Reaktion. Es sind also folgende Zonen zu beobachten: 1. 0 bis 380 intensiv rotbraun (vor der Reaktion blau); 2. 380 bis 440 lichter, graubraun, Stich ins Bläuliche; 3. 440 bis 465 rotbraun, der Intensität nach wenig schwächer wie 1, deutlich stärker wie 2; 4. 465 bis 475 graubraun, wie 2.

$N/_{200}$ . Vor der Reaktion mit  $\text{NO}_2\text{H}$  ist keine Färbung wahrzunehmen. Mit Nitritlösung tritt bis 472 graubraune Färbung ein; dieselbe ist von 0 bis 75 und von zirka 460 bis 472 intensiver. Die beiden intensiveren Färbungen sind ungefähr gleich stark.

$N/_{500}$ . Vor der Reaktion ist auch hier keine Färbung zu sehen. Mit Nitritlösung färbt sich der Streifen bis 465 graubraun; auch hier ist das untere Ende (0 bis 35) und das obere (zirka 450 bis 465) etwas stärker gefärbt.

Die stärkere Färbung im oberen Ende der Streifen, in welche Jodwasserstoff aufgestiegen ist, rühren aller Wahrscheinlichkeit daher, daß die Mineralbestandteile des Papiers Jodide gebildet haben, die sich dann in ähnlicher Art verhalten, wie es beim Jodkalium beschrieben worden ist.

Man kann deshalb auch behaupten, daß die Jodanhäufung, die bei Jodkalium und Jodammonium auftritt, nicht von einer eventuellen Hydrolyse der Jodide herrührt.

Es wurde versucht, ob eine Ammoniakanhäufung vielleicht bei einem anderen Ammoniumsalz wahrzunehmen ist.

Chlorammonium.  $N/_{10}$  und  $N/_{100}$  Lösung, Aufstieg bis 100. Nach dem Zerschneiden der Streifen in 10 mm lange Stücke ist bei beiden Lösungen Chlor in allen Abschnitten nachweisbar. Nessler'sches Reagens zeigte im oberen Teile keine stärkere, im Gegenteil schwächere Reaktion als im unteren Teil. Bei der  $1/_{100}$ -Lösung war die Gelbfärbung, nebenbei bemerkt, nicht intensiver als in einem Streifen, in welchen destilliertes Wasser eingedrungen war.

Folgende Versuche mit verschiedenen Jodiden und Chromaten wurden ausgeführt, um einmal festzustellen, ob bei ihnen ähnliche Anhäufungen vorkommen und weiterhin ob die Steigzeit äquivalenter Lösungen mit dem Atomgewicht der Metalle und ihrer Wertigkeit in Beziehung steht.

Bariumjodid. Das käufliche Präparat war gelblich gefärbt, bis auf eine sehr geringe Menge von Carbonat aber rein. Es wurde vollständig weiß erhalten, als es in einem Platinschiffchen in einem Strome von Wasserstoff erhitzt wurde, der über erhitztes Jod strich.  $19.5685\text{ g}$  auf  $100\text{ cm}^3 = N/_{10}$ . Aufstieg im feuchten Kasten bis 500.

	H <sub>2</sub> O	$N/_{10}$	H <sub>2</sub> O	$N/_{100}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Zeit in Minuten . . . . .	455	497	438	418	415	432
Jodreaktion . . . . .	—	473	—	473	472	473

Bei den drei verdünntesten Lösungen war die Jodanhäufung in den letzten 10 mm wieder deutlich, bei der  $N/_{10}$  Lösung trat sie nicht auf. Was die Steigzeit betrifft, so ist zwischen der des Wassers und der der verdünnteren Lösung ein sehr geringer Unterschied; letztere steigen sogar etwas rascher wie Wasser, die  $N/_{10}$  Lösung dagegen merklich langsamer.

Um über die Konzentration der Jodanhäufung einigen Anhaltspunkt zu bekommen, wurden bei neuerlichen Versuchen gleichzeitig Papierstreifen in verschiedenen konzentrierte Jodkaliumlösung gebracht, abgepreßt, alle Streifen gleichzeitig in salpeterige Säure getaucht, dann zwischen zwei Glasplatten gelegt und kolorimetrisch die Streifen verglichen. Durch diese Annäherungsmethode wurde gefunden, daß die Jodanhäufungen in ihrer Intensität entsprechen bei

$$N/_{100} \quad N/_{200} \quad N/_{500}$$

einer Jodkaliumlösung von

$$N/_{50} \quad N/_{100} \quad N/_{150}$$

Da Bariumjodid in konzentrierter Lösung langsamer aufzusteigen scheint als äquivalentes Jodkalium, wurden noch Vergleichsversuche angestellt, wieder bis zu 500 *mm* und im feuchten Kasten.

	$N/_{2}$ Lösungen		$N/_{10}$ Lösungen	
	Steigzeit in Minuten	Jod- reaktion	Steigzeit in Minuten	Jod- reaktion
H <sub>2</sub> O .....	415	—	431	—
KJ .....	420	472	417	472
NH <sub>4</sub> J .....	428	473	408	473
BaJ <sub>2</sub> .....	464	473	443	470

Es wurde also für das BaJ<sub>2</sub> mit dem größten Molgewicht die größte Steigzeit gefunden, aber nur in relativ konzentrierter Lösung. Dasselbe wurde für die Chloride gefunden.

	$N/_{2}$ Steigzeit in Minuten	$N/_{10}$ Steigzeit in Minuten
H <sub>2</sub> O .....	387	406
KCl .....	290	420
NH <sub>4</sub> Cl .....	380	413
BaCl <sub>2</sub> .....	441	427

Verdünntere Lösungen von BaCl<sub>2</sub> steigen nahezu gleich rasch:

	H <sub>2</sub> O	$N/_{50}$ BaCl <sub>2</sub>	$N/_{40}$	$N/_{200}$
Zeit in Minuten . . .	412	409	412	434



Versuche mit Chromaten zeigten dasselbe. Die Papiere, in welchen schon ohne weiteres eine intensivere gelbe Zone von der farblosen Wasserzone unterschieden werden konnte, wurden in  $\text{AgNO}_3$  getaucht.

	$N/2$ Lösungen		$N/10$ Lösungen			
	Steigzeit in Minuten	Chrom- reaktion	Steigzeit in Minuten		Chrom- reaktion	
H <sub>2</sub> O .....	439	—	455	484	—	—
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .....	454	480	449	435	474	477
Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .....	491	483	432	431	477	476
MgCrO <sub>4</sub> .....	515	488	492	488	481	479

$N/150$ Lösungen							
	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CaCrO <sub>4</sub>	SrCrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	MgCrO <sub>4</sub>
Steigzeit (Minuten)	411	414	414	437	434	411	435
Chromreaktion ...	—	468	468	470	—	466	469

Die Steigzeiten sind bei verschiedener Konzentration sehr divergierend; für die konzentrierteren scheint die größere Steigzeit, für das Magnesium- und das Strontiumsalz zum mindesten wahrscheinlich. Dann dürfte aber die größere Steigzeit nicht vom Molekulargewicht, sondern von anderen Einflüssen abhängen.

Bei den Steigversuchen mit den Chromaten in langen Streifen zeigte sich eine ähnliche Erscheinung wie bei den Jodiden.

Während die Rotfärbung durch Silbernitrat bei den größeren Konzentrationen der ganzen Länge nach gleichmäßig war, zeigte sich bei den  $1/150$ -Lösungen am oberen Ende wieder eine viel lebhaftere Färbung. Kolorimetrische Versuche zeigten, daß die Färbung zwischen jenen lag, die  $N/25$  und  $N/50$  Chromatlösungen geben.

Ferrocyankalium. Das Salz wurde umkrystallisiert und die abgenutzten Krystalle zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt.  $4.727 \text{ g}$  auf  $400 = N/10$  berechnet für K. Auf Lackmuspapier keine Reaktion. Weiße Streifen. Berlinerblaureaktion (Eintauchen in etwa fünfprozentiges Ferrichlorid).

$N/100$	$N/200$	$N/1000$
100	98	78



Die Grenze der Berlinerblaufärbung verschiebt sich beim Liegen des Streifens nach einiger Zeit nach oben.

**Ferricyankalium.** Die warme konzentrierte Lösung wurde durch Alkohol gefällt, das Salz abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und 3 Tage an einem dunkeln Ort an freier Luft getrocknet.  $10.961\text{ g}$  auf  $100\text{ cm}^3 = N/1$  Lösung (berechnet für K). Auf Azolitminpapier keine Reaktion. Die Steighöhe wurde durch Eintauchen in  $\text{FeSO}_4$  ermittelt.

$N/100$	$N/200$	$N/1000$
100	100	95

Beim Aufsteigen der  $1/100$ - und  $1/200$ -Lösung sieht man am oberen Ende einen zirka  $1\text{ mm}$  breiten, gelblichen Rand, der auch viel stärkere Reaktion mit dem Ferrisulfat gibt.

**Kaliumnitrat.**  $10.116\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3 = N/1$  Lösung. Die Lösungen wurden in weißen Streifen aufsteigen gelassen und nach dem Abpressen in eine halbprozentige Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure gelegt. Hierbei trat zuerst Blaufärbung bis zur angegebenen Grenze ein. Nach kurzer Zeit wird zwar der Streifen der ganzen Länge nach durch Verkohlung zersetzt. Bevor diese eintritt, sieht man aber die erwähnte Blaufärbung, deren Länge für den Anstieg des Salzes als gültig anzusehen ist. Diese Blaufärbung tritt am oberen Ende zuerst und bei verdünnten Lösungen dort auch stärker ein. Sie reichte beim Aufstieg der Lösung bis 100, bei  $N/10$ ,  $N/20$ ,  $N/50$  und  $N/100$  auch bis 100.

Die  $N/50$  Lösung wurde im langen Streifen bis 500 aufsteigen gelassen.<sup>1</sup> Hierbei trat die Diphenylaminreaktion bis 495 ein und war deutlich oben zuerst zu sehen.

Anschließend an das Kaliumnitrat seien Versuche mit dem Kobaltnitrat angeführt, die den Zweck hatten, festzustellen, wie sich die Steighöhen von Kation und Anion verhalten. Der Aufstieg erfolgte in weißem Papier. Ein Streifen wurde durch Schwefelammonium, ein anderer durch eine Lösung von  $1\text{ g}$  Diphenylamin in  $100\text{ g}$  konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gezogen. Die Blaufärbung trat sofort nur im obersten Teile des Streifens,

<sup>1</sup> Die Versuchsanordnung ist bei den Jodiden näher beschrieben.

wie es in der Tabelle angegeben ist, ein, im unteren Teile viel später, von der  $1/400$ -Lösung angefangen überhaupt nicht mehr.

Daß beim Aufstieg eine Konzentration des  $\text{NO}_3$ -Restes stattfindet, geht daraus hervor, daß die Diphenylaminreaktion am obersten Teile viel stärker ist, wenn die Lösungen aufgestiegen sind, als wenn das trockene Papier durch dieselben Lösungen hindurchgezogen worden war.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :	$1/50$	$1/100$	$1/200$	$1/400$	$1/800$
$\text{S}(\text{NH}_4)$ -Reaktion	48	40	24	—	—
Diphenylamin...	92 bis 100	94 bis 100	96 bis 100	97 bis 100	98 bis 100

Die Anhäufung der Salpetersäure ist wahrscheinlich auf dieselben Ursachen zurückzuführen wie die früher schon erwähnte Anhäufung von Jod und von Chromsäure. In diesem Falle dürfte die Asche des Papiers Veranlassung zur Bildung von Calciumnitrat gegeben haben, welches sehr wenig adsorbiert wird und ebenso rasch aufsteigt wie Wasser. Ähnliches wurde beim Cadmiumjodid bemerkt.

Cadmiumjodid.  $4.5925 \text{ g}$  in  $250 \text{ cm}^3 = N/10$ . Aufstieg im feuchten Schrank. Je zwei Streifen  $1/10$ ,  $1/100$ - und  $1/200$ -Lösung und reines Wasser.

Stand der Flüssigkeit nach Minuten, jedesmal vom Beginn gerechnet						Reaktion mit	
	30	85	162	230	330	$\text{NO}_2\text{H}$	$\text{SH}_2$
Wasser ...	130	213	290	357	420	—	—
$1/10$ .....	120	203	277	334	404	400	—
	125	208	282	338	407	—	320
	123	204	277	334	400	—	—
$1/100$ .....	123	204	278	334	400	395	—
	118	203	282	340	412	—	150
$1/200$ .....	124	210	290	348	420	410	—
	123	207	283	340	412	—	100

Beim Durchziehen durch eine verdünnte Lösung von salpeteriger Säure wurde der Streifen  $N/10$  von unten bis oben dunkelbraun, eine Zone aber,  $30 \text{ mm}$  lang, von 400 nach unten, war auffallend lichter. Der Streifen  $N/100$  wurde von Null nach oben grau violett, 380 bis 390 wurde braunrot. Die Bräunung verschwand in einigen Sekunden, die Zone wurde dann genau

grauviolett wie die untere. Bei  $1/200$  ähnlich wie bei  $1/100$ , die braune Zone, lichter wie bei  $1/100$ , lag zwischen 395 und 405.

Beim Einhängen in Schwefelwasserstoffgas war eine obere Zone stärkerer Cadmiumkonzentration nicht wahrnehmbar; im Gegenteil blaßte die Gelbfärbung nach oben zu ab.

Die Erscheinungen sind zu erklären, wenn man Hydrolyse des Salzes und weiter noch annimmt, daß ein Teil der Jodwasserstoffsäure mit den Aschebestandteilen des Papiers Salze gebildet hat, die, hydrolytisch kaum verändert, sich beim Steigen ähnlich verhalten wie Kaliumjodid und analoge Salze.

Für die bei den Jodiden beobachtete Jodanhäufung sind durch die beschriebenen Versuche eine Reihe von Ursachen ausgeschlossen, so Zersetzung des Jodkaliums, die Hydrolyse desselben. Daß sie eine nicht nur den Jodiden allein zugehörige Erscheinung ist, geht daraus schon hervor, daß sie bei komplexen Cyaniden und bei Chromaten gleichfalls auftritt, am schlagendsten noch daraus, daß sie umgekehrt auch hervorgerufen wird, wenn Natriumnitrit aufsteigt und die Streifen durch Jodwasserstoff, beziehlich eine mit Schwefelsäure vermischte Jodkaliumlösung gezogen werden.

$\text{NaNO}_2$ . Das reine Handelspräparat, aus Wasser umkrystallisiert.  $13.812\text{ g}$  in  $200\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$  gelöst =  $N/1$ . Steigversuche im feuchten Kasten bis 500. Steigzeiten bei den Lösungen:

$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
8h 00m	7h 42m	7h 40m	7h 45m	8h 05m	7h 45m

Die Färbungen durch HJ reichen hier bis zur  $N/500$  Lösung bis 500 mm, also so weit die Flüssigkeit überhaupt gestiegen ist, doch ist von 490 mm an der Ton viel schwächer. Von der  $N/500$  Lösung angefangen sind die letzten 10 mm ganz ungefärbt. Von der  $N/100$  Lösung angefangen sieht man ganz deutlich, daß die bis etwa 490 reichende Braunfärbung in den letzten 10 bis 15 mm viel dunkler ist. Noch auffallender ist solches bei der  $1/500$ - und  $1/1000$ -Lösung zu beobachten, bei welchen das Papier bis 470 nur bläulich, die Strecke 470 bis 490 aber braun gefärbt wird. Diese Braunfärbung ist bei den drei verdünntesten Lösungen ungefähr so intensiv wie die Färbung bei  $N/100$  Lösung in der Strecke 0 bis 480. (Zieht man mit



Wasser befeuchtetes Papier durch die ungesäuerte Jodkaliumlösung, so tritt auch eine sehr schwache Blaufärbung auf.)

Das Natriumnitrit steigt noch höher auf wie Jodkalium, bei 500 *mm* Steighöhe bis 490, während Jodkalium bis etwa 470 aufsteigt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Natriumnitrit beim Steigen in Azolitminpapier in verdünnterer Lösung keine Farbenänderung hervorruft; nur die  $N/1$  Lösung bewirkt eine kaum bemerkbare Blaufärbung.

Kaliumcyanid. Dieses Salz ist in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert; es hatte darum Interesse, festzustellen, wie sich sein Steigvermögen verhält und in welcher Beziehung es zu den gleichfalls stark hydrolysierten Carbonaten der Alkalimetalle steht. Gleichzeitig wurde versucht, auch die Höhe zu bestimmen, bis zu welcher das Cyanion nachweisbar ist. Letzteres ist möglich, weil Papier, das Cyankalium aufgenommen hat, beim aufeinanderfolgenden Durchziehen durch Ferrosulfat und Ferrochlorid eine grüne bis blaue Färbung zeigt. Daß diese nicht von Hydroxyden des Eisens herrührt, geht daraus hervor, daß sie durch Einwirkung der Luft nicht verändert wird. Diese Färbung ist aber nur bei  $N/100$  Lösung noch deutlich wahrnehmbar. Es war möglich, daß beim Aufsteigen der Cyankaliumlösung in Papierstreifen auch dann, wenn diese von einem Glasrohr umgeben ist, Cyanwasserstoff abdunstet. Deshalb wurden die Adsorptionsversuche auch zwischen Glasplatten im Kreise vorgenommen und die gefundenen Werte auf 100 *mm* feuchten Durchmessers umgerechnet.

Wir geben in folgender Tabelle für diese Kreisversuche sofort die umgerechneten Werte für 100 *mm* Steighöhe der Lösung.

Azolitmin, Blaufärbung:	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Streifen .....	99	87	73	61	—
Kreis .....	100	97	74	63	55
Weißes Papier, Eisenreaktion:					
Streifen .....	94	84	64	61	—
Kreis .....	100	83	58	61	—

Die Versuche im Streifen und Kreise stimmen im allgemeinen gut überein, es zeigt sich auch übereinstimmend,



daß die Blaufärbung auf Azolitmin mit der Eisencyanreaktion sich nahezu deckt. Sehr auffallend ist, daß die für die verdünnten Lösungen ermittelten Steighöhen viel höher sind als für äquivalente Lösungen von Soda oder Pottasche, welche, wie seinerzeit erwähnt wurde, sich den Steighöhen äquivalenter Lösungen von Natriumhydroxyd nähern.

Wenn letzteres von zunehmender und endlich völliger Hydrolyse herrühren sollte, dann müßte man annehmen, daß Kaliumcyanid weniger hydrolysiert sei als das Carbonat, was sehr unwahrscheinlich ist. Möglicherweise spielt hier der Umstand eine Rolle, daß die Blausäure im freien Zustande auch abnorme Werte hat und ihre Steighöhen mit zunehmender Verdünnung wenig abnehmen.

Daten über das Kaliumsilbercyanid finden sich später bei den Silbersalzen.

### Schwermetallsalze.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, fällt bei diesen mit steigender Verdünnung die Steighöhe und ist bei diesen eine »Anhäufung« im oberen Streifenteile nicht wahrzunehmen.

Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . 13·9025 g eines sehr reinen Handelspräparates wurden mit vorher ausgekochtem und bei Luftabschluß erkaltetem Wasser auf 100 gebracht (Normallösung). Auch zum Verdünnen wurde luftfreies Wasser verwendet. Das Azolitminpapier war mit Ammoniak gebläut. Ganz neutrales Azolitminpapier zeigt überhaupt keine Farbänderung. Es werden bloß die für 100 Steighöhe der Flüssigkeit beobachteten Farbenhöhen mitgeteilt.

Rohr, Azolitmin:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Rote Zone .....	87	75	56	39	26
Eisenreaktion .....	87	75	55	39	26
Weiß, Eisenreaktion .....	93	—	—	43	—

Als bis 100 aufgestiegen war, wurde bei 100 mit der Schere abgeschnitten und der Streifen in Ferricyankalium getaucht. Die Höhe der eingetretenen Blaufärbung ist als »Eisenreaktion« angegeben. Vergleichsweise wurde auch in

weißem Papier aufsteigen gelassen und mit diesem die Eisenreaktion ausgeführt.

Ferroammoniumsulfat  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Käufliches Präparat.  $19.6115 \text{ g}$  in  $200 \text{ cm}^3$  luftfreien Wassers gibt die  $N/2$  Lösung. Versuchsanordnung wie bei Ferrosulfat.

		$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rohr	{ rote Zone.....	94*	81	63	47	32
	{ Eisenreaktion .....	94*	81	63	47	32
Freie Luft	{ rote Zone.....	100*	87*	69	51	36
	{ Eisenreaktion ..	100*	87*	69	51	35

Die mit \* bezeichneten Werte sind durch Umrechnung aus den für 70, beziehlich 80 mm Steighöhe beobachteten berechnet worden, da von diesen Strecken ab das Steigen außerordentlich langsam wurde.

Ein Vergleich mit den Werten für Ferrosulfat zeigt, daß äquivalente Lösungen des Doppelsalzes auch bei der größten Verdünnung viel höher steigen.

Mischungen von 1 Mol Ferrosulfat mit 4 Mol Kaliumsulfat zeigten, daß die Vermehrung des Alkalisulfates die Steighöhe noch steigert.

$1.3903 \text{ g}$  Ferrosulfat mit  $3.4872 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf  $100 \text{ cm}^3$  gibt  $N/10$  Lösung. Anordnung sonst wie bei Ferrosulfat und alkalischem Salz.  $1/10$ - und  $1/20$ -Lösung steigen wieder äußerst langsam. Die Werte für 100 sind wieder extrapoliert.

		$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rohr	{ rot .....	100*	95	75	58	40
	{ Eisenreaktion .....	100*	95	75	58	40
Freie Luft	{ rot .....	100*	98	79	61	40
	{ Eisenreaktion...	100*	98	79	60	39

Es ist wohl anzunehmen, daß der Einfluß, den Kaliumsulfat auf die Steighöhe des Eisens übt, derselbe ist wie der des Ammoniumsulfates. Dann ergibt der Vergleich, daß der Einfluß des ersten Mols ein relativ größerer ist, als einem weiteren Mol zukommt.

Eisendichlorid  $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Das käufliche Präparat wurde mit Blumendraht in Normalsalzsäure heiß gelöst und nach dem Abgießen sehr langsam abgekühlt. Es entstehen

dann große Krystalle, die abgesaugt und möglichst rasch zwischen geglättetem Filtrierpapier von Mutterlauge befreit wurden. 9·943 g auf 100 gaben  $N/1$  Lösung. Anordnung wie bei den anderen Ferrosalzen. Die Normal- und die Zehntel-lösung steigen sehr langsam, besonders von etwa 60 mm auf. Ihre Zahlen für 100 sind wieder extrapoliert.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rohr { rot .....	100	88	72	55	36	20
{ Eisen .....	100	88, 88	73, 74	53, 57	35, 38	19, 21

Sowohl die Rot- als auch die Eisenfärbung geht beim Dichlorid des Eisens etwas weniger hoch wie bei äquivalenter Lösung des Ferrosulfates.

Ein Zusatz von Chlorkalium steigert auch beim Eisenchlorid die Steighöhe. Dieses geht aus Versuchen hervor, bei welchen je 100  $cm^3$  einmal 9·943  $FeCl_2 + 4 H_2O$  und 7·46 KCl, das andere Mal 9·943  $FeCl_2$  und 14·92 KCl enthielten. Beide Lösungen waren für Fe normal, die erste (I) war für KCl einfach, die zweite (II) zweifach normal. Versuchsanordnung wie bei den anderen Ferrosalzen.

	$N_{10}$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
I. Rohr { rot .....	93	78	58	43	27
{ Eisen .....	93, 88	78, 79	58, 65	42, 44	25, 25
II. Rohr { rot .....	88, 88	80, 81	62, 61	47, 47	29, 29
{ Eisen .....	88, 90	80, 81	62, 60	46, 47	27, 29

Der Zusatz von 1 Mol KCl bewirkt eine merkliche Steigerung, die durch das zweite Mol KCl aber nur mehr wenig erhöht wird.

Ferrisulfat. Es wurde ein käufliches Präparat (Merck) verwendet. Es war qualitativ rein und enthielt Eisen und Schwefelsäure im richtigen Verhältnis. Die analysierte konzentrierte Lösung wurde zur Normalität verdünnt, die Lösungen sofort nach der Herstellung untersucht. Die Steighöhe des Eisens wurde durch Eintauchen in Ferrocyankalium ermittelt. Die zweite Versuchsreihe wurde mit Lösungen ausgeführt, die vom Anfang an von neuem bereitet worden waren.

Die rote saure Zone ist weit deutlicher zu sehen wie bei dem Ferrosulfat.



	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Rot .....	75	59	39	23	14
Eisen .....	73	56	37	22	11
Rot .....	—	58	38	24	12
Eisen .....	—	50	34	20	10

Die Lösungen wurden nach 24stündigem Stehen wieder untersucht (I), außerdem wurden gewogene Mengen in Platintiegeln eine halbe Stunde am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten und Auffüllen auf das frühere Gewicht gleichfalls aufsteigen gelassen (II).

I. Rohr	{ rot .....	75	64	41	27	15
	{ Eisen .....	73	63	40	25	10
II. Rohr	{ rot .....	80	65	40	27	15
	{ Eisen .....	80	64	39	26	0

Die Berlinerblaureaktion war bei der erhitzten  $N/_{100}$  Lösung kaum zu sehen, bei der  $N/_{200}$  Lösung trat sie überhaupt nicht ein. Es sei erwähnt, daß sämtliche Lösungen beim Erhitzen stark getrübt wurden.

Der Unterschied zwischen den ursprünglichen Lösungen und den später untersuchten ist ein sehr kleiner.

Auch beim Ferrisulfat wurden Lösungen untersucht, die außerdem Alkalisulfat, beziehlich Ammoniumsulfat enthielten.

Eisenammoniakalaun  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Käufliches Präparat, rein,  $16.075 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ .

	$N_1$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Rohr	{ rot .....	100	71	56	34	21
	{ Eisen .....	100	69	54	32	18

Ferrisulfat und Kaliumsulfat:

I.  $\frac{\text{Fe}_2\text{SO}_4}{3} + \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{3}$ .  $100 \text{ cm}^3$  enthalten  $6.6656 \text{ g}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$  und  $2.906 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 = N/_{10}$  für Fe.

II.  $\frac{\text{Fe}_2\text{SO}_4}{3} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .  $100 \text{ cm}^3$  enthalten  $6.6656 \text{ g}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$  und  $8.718 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 = N/_{10}$  für Fe.



		$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
I. Rohr	{ rot .....	76	69	46	24	14
	{ Eisen .....	74	59	38	22	11
II. Rohr	{ rot .....	76	60	38	24	14
	{ Eisen .....	74	59	36	22	11

In einer zweiten Versuchsreihe war:

Fe .....	$N/100$	$N/100$	$N/100$
K .....	$N/100$	$8N/100$	$8N/100$
Reaktion, Azolitmin .....	23	24	28
Ferrocyan .....	21	22	24

Nur bei einem großen Überschuß von Kaliumsulfat wird die Steighöhe geändert.

Die gemischten Lösungen zeigen zum Unterschied von jenen, die Ferrosulfat enthalten, so gut wie keinen Unterschied von jenen, die ausschließlich Ferrisulfat enthalten.

Ferrichlorid. Sublimiertes Eisenchlorid wurde zu einer mehr als normalen Lösung gebracht und diese nach dem Ergebnis einer quantitativen Analyse zur normalen verdünnt. Reagens für den Eisenanstieg Rhodankalium. Die Steighöhen sind nahezu dieselben wie beim Ferrisulfat; \* extrapoliert.

		$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rohr	{ rot .....	100*	72	59	37	23	13
	{ Eisen .....	99*	71	57	35	18	12

Ebenso wie die Steighöhe des Ferrisulfates durch Alkalisulfate nicht merklich beeinträchtigt wird, ist solches beim Ferrichlorid durch Alkalichloride der Fall.

Es wurden (I) ein Gemisch hergestellt, das für  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{KCl}$  normal, und ein zweites (II), welches für  $\text{KCl}$  doppelnormal war.  $100 \text{ cm}^3$  des ersten enthielten neben  $5.408 \text{ g}$   $\text{FeCl}_3$   $7.46 \text{ g}$   $\text{KCl}$ , des zweiten  $5.408$ , beziehlich  $14.92 \text{ g}$ . Eisenreagens Ferrocyankalium.

		$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
I. Rohr	{ rot .....	70	56	37	23	13
	{ Eisen .....	69	56	36	18	9
II. Rohr	{ rot .....	70	58	37	23	13
	{ Eisen .....	69	55	36	19	11

Hydrolyse des Ferrichlorids. Da wässrige Lösungen des Eisenchlorids beim Erwärmen stark hydrolysiert werden, war es von Interesse, dieser Erscheinung auch bei den Steigversuchen näher zu treten.

Zu diesem Behufe wurden die Lösungen von  $N/1$  bis  $N/200$  unter verschiedenen Umständen erhitzt. Die Normallösung trübte sich stark und wurde etwas lichter, die anderen blieben klar und wurden dunkler.

Beim Aufsteigen im Papierstreifen zeigte sich nun unter der »feuchten« violettroten Zone die ausgesprochen rote saure Zone und unter dieser eine rostbraune, welche zweifellos das Eisenhydroxyd als Sol oder Gel enthält.

Beim Durchziehen der Streifen durch Ferrocyankaliumlösung zeigt sich folgendes.

Bei den größten Verdünnungen ( $1/100$  und  $1/200$ ) tritt in der sauren Zone gar keine Blaufärbung ein, aber auch so gut wie keine in der rostbraunen, auch keine in dem Ende (bis Null), welches in die Flüssigkeit eingetaucht hatte.

Bei der  $N/50$  Lösung ist die Eisenreaktion der braunen Zone etwas deutlicher wie bei den verdünnteren und nach dem Eintauchen in Ferrocyankalium sind ihre Grenzen oben und unten weniger scharf, weil auch in der sauren Zone und im eingetauchten Teile schwache Blaufärbung eintritt.

Bei der  $N/10$  und  $N/20$  Lösung wird durch Ferrocyankalium die rostbraune Zone dunkelblau, die saure fast bis zur oberen roten Grenze lichtblau, ebenso wird die eintauchende Zone lichtblau. Die rostbraune Abscheidung ist auch nach Eintritt der Berlinerblaureaktion noch wahrnehmbar.

Die  $N/1$  Lösung zeigt die rostbraune Zone nicht, sondern überhaupt nur eine rötliche und Ferrocyankalium gibt in allen Schichten eine gleichmäßige Färbung.

Aus diesen Erscheinungen geht hervor, daß in den verdünntesten Lösungen die Hydrolyse eine nahezu vollständige ist. Nebenbei sei bemerkt, daß die Reaktionslosigkeit des Ferrihydrosols mit Ferrocyankalium nicht nur im Papierstreifen, sondern auch im Reagensglas auftritt. Eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung gibt, gekocht und wieder erkaltet, mit gelbem

Blutlaugensalz kein Berlinerblau; dieses entsteht dann erst, wenn Salzsäure zugefügt und erwärmt wird.

Da im Rohr infolge des Beschlages von Wassertropfchen feine Farbenunterschiede sehr schlecht wahrzunehmen sind, wurden die folgenden Steigversuche mit  $\text{FeCl}_3$  meist an freier Luft vorgenommen; wenn sie doch im Rohr geschahen, ist es ausdrücklich bemerkt. In den Tabellen ist unter »braun« die obere Grenze der durch Eisensol (oder Gel) entstandenen, von Null anfangenden Ablagerung zu verstehen.

Die Lösungen wurden in Eprovetten bis zum starken Aufwallen erhitzt, sodann abgekühlt. Der Versuch wurde unter möglichst gleichen Umständen zweimal ausgeführt. Das Auftreten der braunen Zone ist anfänglich schwer zu konstatieren. In folgender Tabelle sind die bei verschiedenen Steighöhen gemachten Messungen angegeben. Die Striche — geben an, wo die braune Zone noch nicht deutlich zu sehen war.

Feucht	$N/1$		$N/10$		$N/20$		$N/50$		$N/100$		$N/200$	
	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun
<b>Versuch 1.</b>												
60.....	60	—	46	13	37	18	25	—	16	—	—	—
70.....	70 <sup>1</sup>	—	53	15	44	21	—	—	19	—	10	—
80.....	—	—	62	17	51	22	34	18	22	12	12	6
90.....	—	—	70	18	57	24	38	20	26	14	14	7
100.....	—	—	78	20	66	26	43	21	28	16	15	8
Eisenreaktion ...	70	—	77	—	65	—	—	—	—	—	—	—
<b>Versuch 2.</b>												
60.....	—	—	46	11	36	11	24	13	15	5	9	—
70.....	—	—	53	12	43	12	28	15	18	7	10	5
80.....	—	—	62	14	49	13	34	18	21	9	12	6
90.....	—	—	69	14	56	15	38	20	24	10	13	6
100.....	—	—	77	15	64	18	43	21	27	10	15	6
Eisenreaktion ...	—	—	76	—	62	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Von hier ab trat kein weiteres Steigen ein.



Bei Versuch 1 diente Ferrocyankalium, bei 2 Rhodan-  
kalium als Indikator.

Während die meisten Erscheinungen bei beiden Versuchen  
ganz gleich sind, ist die Höhe der Solzone mitunter abweichend,  
so auch bei der  $\frac{1}{20}$ -Lösung.

Es wurde deshalb bei dieser Konzentration der Versuch  
noch zweimal ausgeführt und die Bedingungen beim Kochen etc.  
möglichst gleich gewählt. Es zeigte sich untereinander völlige  
Übereinstimmung und diese auch mit dem ersten Versuch.

	Versuch 1.		Versuch 2.	
	Rot	Braun	Rot	Braun
60.....	37	15	37	15
70.....	43	17	43	16
80.....	50	19	50	19
90.....	57	21	57	21
100.....	64	23	64	23
Eisen .....	63	—	64	—

Es zeigt sich daher, daß nicht wahrnehmbare Unterschiede  
im Kochen auf die Hydrolyse von Einfluß sein können.

Die Dauer des Erhitzens übt einen merklichen Einfluß  
nicht aus. Das geht aus Versuchen hervor, bei welchen die  
Flüssigkeiten in mit Kapillaren verschlossenen Röhren eine  
halbe, beziehlich  $1\frac{1}{2}$  Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt  
wurden. Die  $N/1$  war dabei ganz hell und stark getrübt worden,  
 $N/20$ ,  $N/50$  und  $N/100$  waren dunkler geworden, die  $N/100$  aber  
auch noch trüb, die  $N/200$  heller und trüb. Die Dauer des  
Erhitzens zeigte keinerlei Unterschied.

	Steighöhe 100									
	$N/10$		$N/20$		$N/50$		$N/100$		$N/100$	
	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun
Versuch 1 ( $\frac{1}{2}$ Stunde)	80	26	64	22	46	11	27	5	8	1
Eisen.....	80	—	64	—	—	—	—	—	—	—
Versuch 2 ( $1\frac{1}{2}$ Stun- den) .....	79	11	66	13	44	8	28	0	14	0
Eisen.....	78	—	65	—	—	—	—	—	—	—



Die Abnahme der braunen Zone bei längerem Erhitzen könnte andeuten, daß Eisensol in Gel übergegangen ist.

Durch Verdünnung der konzentriertesten Lösung frisch bereiteter Lösungen wurde sofort und nach 24-, beziehlich 48stündigem Stehen untersucht.

	Frische Lösungen						Nach 24 Stunden					
	$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$		$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$	
Eisen . . . .	44	—	27	—	16	—	44	—	27	1	15	6
	44	—	27	—	16	—	44	—	27	—	12	—

	Nach 48 Stunden					
	$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$	
Eisen . . . . .	44	—	28	4	16	6
	44	—	28	—	13	—

Man sieht, daß auch beim längeren Stehen die Abscheidung des Sols, die anfänglich nicht zu sehen war, immer wahrnehmbarer wird.

Um dem Einwand zu begegnen, daß die erwähnten Erscheinungen auf Alkali zurückzuführen seien, welches aus dem Glase stammt, wurden die Lösungen endlich noch in Platinfäßen erwärmt. Es wurde eine Viertelstunde am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten auf das frühere Gewicht gebracht. Die Resultate decken sich mit denen, die mit Glasgefäßen erhalten wurden, der erwähnte Einwand ist deshalb gegenstandslos.

	Versuch mit Rohr											
	$N_{/1}$		$N_{/10}$		$N_{/20}$		$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$	
Eisen . . . .	100	2	74	21	60	20	38	13	24	9	13	2
	100	—	74	—	60	—	—	—	—	—	—	—

	Versuch in freier Luft											
	$N/1$		$N/10$		$N/20$		$N/50$		$N/100$		$N/200$	
	100	2	79	24	65	21	44	17	28	9	16	7
Eisen . . . .	100	—	79	—	64	—	—	—	—	—	—	—

Bei einem Vergleich zwischen Ferro- und Ferrisalzen ergibt sich folgendes.

Ferro- und Ferrisalze verhalten sich verschieden. Äquivalente Lösungen der Ferrosalze haben eine größere Steighöhe, als die freien Säuren besitzen. Bei verschiedenen Anionen ist auch die Steighöhe des Kations anscheinend etwas verschieden, doch sind die Unterschiede so gering, daß es schärferer Untersuchungen noch bedarf. Bei den Ferrisalzen ist die Steighöhe gleich der Säuren.

Wird einem Ferrosalz ein Alkalisalz desselben Anions zugesetzt, entweder im Verhältnis der bekannten Doppelsalze oder darüber hinaus, so werden die Steighöhen immer größer. Geschieht Analoges bei den Ferrisalzen, so tritt eine Erhöhung der Steighöhe so gut wie nicht ein, beim Ferriammoniumsulfat eher eine Erniedrigung.

Für die Ferrisalze kommt noch zu berücksichtigen, daß bei ihnen die Steighöhe des Anions genau so hoch ist wie in den äquivalenten freien Säuren. Man kann deshalb annehmen, daß beim Aufstieg im Papier die Hydrolyse vollständig ist und daß der Unterschied zwischen dem Verhalten der kalt bereiteten und den gekochten Lösungen darauf zurückzuführen sei, daß bei letzteren Gelbildung eingetreten ist.

Komplexe Ferrioxalate und Ferrimalonate. Bekanntlich haben die komplexen Ferri- und Ferroalkalioxalate und -malonate die Eigentümlichkeit, daß die Ferrodoppelsalze gelb, die Ferridoppelsalze grün gefärbt sind, daß also bei den Doppelsalzen das Verhältnis der Färbungen verkehrt ist wie bei den einfachen Ferro- und Ferrisalzen.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob das Verhältnis der Steighöhen bei den komplexen Salzen dem der einfachen Salze entspricht oder etwa auch verkehrt ist. Das Ferrokalium-

doppelsalz der Oxalsäure ist leider so leicht oxydabel, daß bei demselben Steigversuche nicht durchführbar waren und wohl nur mit Anwendung besonderer Vorsicht möglich sind. Es wurde deshalb nur das Ferrikaliumdoppelsalz der Oxalsäure sowie der Malonsäure und versuchsweise das Ferrioxalat untersucht.

Ferrioxalat. Es wollte nicht gelingen, das Salz rein zu erhalten. Nach den Angaben von Eder und Valenta wurde frisch gefälltes und sorgfältig gewaschenes Eisenhydroxyd in eine zur Neutralisation unzureichende Oxalsäurelösung eingetragen und bei Luftabschluß 6 Tage geschüttelt. Am vierten und sechsten Tage wurde Eisen und Oxalsäure bestimmt und gefunden, daß nur etwa drei Viertel der Oxalsäure neutralisiert war. Dieses Verhältnis änderte sich vom vierten zum sechsten Tag nicht mehr. Da das Salz nicht zum Krystallisieren zu bringen war, wurde unbekümmert um den Säureüberschuß so weit verdünnt, daß die Lösung für Ferriion normal wurde.

Das Salz tingiert auch in verdünnter Lösung weißes Papier so stark, daß die feuchte und die Salzzone bei durchfallendem Lichte leicht ohne weiteren Kunstgriff abgelesen werden konnten. Es wurde auch noch die Berlinerblaureaktion ausgeführt. Aufstieg bis 100.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eisenreaktion.....	82	72	52	40	26

Die Berlinerblaureaktion ist im eintauchenden Ende merkwürdigerweise schwächer als im oberen Teile des Streifens.

Nach Beobachtungen über den Einfluß von H-Ionen auf die Steighöhe der Salze ist anzunehmen, daß die hier ermittelten Werte zu hoch sind.

Ferrikaliumoxalat  $\text{FeK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz wurde nach der Methode dargestellt, welche Scholz<sup>1</sup> für das Ferrikaliummalonat angewendet hat, d. i. durch Kochen von 1 Mol Eisenhydroxyd mit einer konzentrierten Lösung von 1.5 Mol Oxalsäure und 1.5 Mol Kaliumoxalat. Gelöst  $16.3792\text{ g}$  auf  $100\text{ cm}^3 = N/_{10}$ . Das Salz wurde in weißem und in Azolitminpapier untersucht und dabei Unterschiede wahr-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1908.



genommen, die in demselben Maße bei keinem der vielen sonst untersuchten Objekte wieder aufgetreten sind.

Weißes Papier. Aufstieg bis 100. Reaktion mit Berlinerblau.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
	95	85	72	56	42
Eisenreaktion.....	94	86	70	58	40

Azolitminpapier ( $\text{NH}_3$ ):

Rotfärbung.....	95	93	81	72	?
Eisenreaktion .....	95	93	81	72	?

Die Versuche mit Azolitminpapier, auch mit solchem, welches nicht mit  $\text{NH}_3$  gebläut, sondern ganz neutral war, gaben jedesmal dieselben höheren Werte. Dasselbe fand ein anderer Beobachter bei gleichzeitigem Vergleich der verschiedenen Papiere mit derselben Lösung.

	Papier weiß	Azolitmin gebläut	Azolitmin nicht gebläut
$N/_{50}$ , Eisenreaktion und rote Zone {	71	83	81
	—	83	—
$N/_{100}$ , Eisenreaktion und rote Zone {	56	70	70
	—	70	—

Wir sind nicht in der Lage, eine Erklärung dafür abzugeben; beim Ferrisulfat zeigt sich diese Anomalie nicht. Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen, die nicht ganz genau bekannt waren, gewählt.

	Weiß	Azolitmin nicht gebläut	Azolitmin gebläut
Reaktionen..... {	43	45	44
	46	48	47

Ferrikaliummalonat  $\text{FeK}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wurde nach Scholz<sup>1</sup> dargestellt.  $17.18\text{ g auf } 100\text{ cm}^3 = N/_{10}$ . Versuche mit weißem Papier (Rohr).

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eisenreaktion ..... {	100	100	100	69	48
	100	100	100	68	49

Bei den Konzentrationen  $N/_{10}$  bis  $N/_{50}$  war der oberste Rand stärker blau wie der übrige Streifen, bei den Konzentrationen  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  die Eintauchstelle lichter.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1908.



Mit neutralem Azolitminpapier reagiert das Salz nicht. Es zeigt sich aber ebenso wie beim Ferrikaliumoxalat, daß im Azolitminpapier der Aufstieg höher geht als im weißen.

	Papier weiß	Azolitmin gebläut	Azolitmin nicht gebläut
$N_{/100}$ Eisenreaktion ...	69	79	80
$N_{/200}$ Eisenreaktion ...	50	55	55

Ferriacetat. Wir haben darauf verzichtet, diese Verbindung, welche nach den Untersuchungen von Weinland und Grusmann<sup>1</sup> das Acetat der Hexaacetatotriferribase ist, rein darzustellen, sondern haben lediglich die Lösung untersucht, die durch Vermischen äquivalenter Lösungen von Ferri-chlorid und krystallisiertem Natriumacetat entsteht. Beide waren  $1/10$  normal, die Mischung also  $N_{/20}$ . Diese wurde dann entsprechend verdünnt. Beim Aufstieg in Azolitminpapier zeigte sich deutlich Farbenumschlag, außerdem noch unterhalb der roten Zone eine dunkel braungelbe Zone, welche noch deutlicher am weißen Papier zu sehen war. Beim Eintauchen in Ferrocyankalium wird nur die braune Zone blau gefärbt. Es sei bemerkt, daß das eintauchende Ende die Braunfärbung weniger intensiv zeigt als der in Luft stehende Teil des Papierstreifens.

		$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Azolitmin	rot .....	82	63	47	30
	braun .....	27	16	9	4
	Eisenreaktion .....	27	16	9	4
Weiß	braun .....	31	19	12	6
	Eisenreaktion .....	31	19	12	6

Ein Vergleich mit Ferrisulfat und -chlorid zeigt, daß unter gleichen Konzentrationen in diesen der Aufstieg des Eisens und auch der des Anions viel höher geht als im Acetat.<sup>2</sup> Daß dieses darauf zurückzuführen ist, daß das Acetat viel leichter

<sup>1</sup> Ber., 42, 3881 (1909), und Zeitschr. anorg. Chem., 66, 157 (1910).

<sup>2</sup> Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, daß hier wie auch später unter Steighöhe des Anions entweder die Höhe der tatsächlichen Reaktion desselben, also z. B. bei  $\text{NO}_3$ -Ion der Diphenylaminreaktion, oder, da ja eine selbständige Existenz von Anion und Kation wegen der hierbei auftretenden großen Spannungsdifferenz nicht leicht denkbar wäre, die Höhe der roten Reaktion auf Lackmus angegeben ist.

basisches Salz abscheidet als die beiden anderen Salze, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Mangansulfat. Das käufliche Salz wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Von dem lufttrockenen Salze wurde eine Wasserbestimmung gemacht, nach welcher es 75·22%  $\text{MnSO}_4$  enthält. 10·06 g des Salzes in  $100 \text{ cm}^3 = N/1$  Lösung. Auf Azolitminpapier tritt keine Reaktion ein. Weiße Streifen,  $\text{MnO}_2$ -Reaktion mit  $\text{KOBBr}$ .

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$
	91	81	72	59	43	21	11
$\frac{\text{MnSO}_4}{2} + \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$ .....	$N/1$ 95	$N/10$ 85	$N/20$ 80	$N/50$ 70	$N/100$ 46	$N/200$ 27	
$\frac{\text{MnSO}_4}{2} + \frac{2\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$ .....	93	—	—	75	53	32	

Als die  $N/200$  Lösung mit festem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gesättigt wurde, ging die Färbung durch Bromlösung bis 55 mm (Wasser 100). Die Steighöhen des Mn sind bis inklusive der  $1/100$ -Lösung von denen des Ferro wenig verschieden, doch etwas größer. Alkalisulfat hat auch denselben Einfluß wie dort.

Mangandichlorid. 32 g des käuflichen Salzes wurden in  $200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  gelöst. In  $10 \text{ cm}^3$  dieser Lösung wurde das Mn bestimmt; nach der Bestimmung waren 1·022 g  $\text{MnCl}$  vorhanden; es wurden deshalb  $12·5 \text{ cm}^3$  auf 200 verdünnt  $= N/5$  Lösung.

Auf Azolitmin keine Reaktion. Aufstieg im weißen Streifen bis 100, Reaktion mit alkalischer Bromlösung.

	$N/1$	$N/5$	$N/10$	$N/25$	$N/50$	$N/100$
$\text{MnCl}_2$ .....	95	91	86	75	60	40
$\frac{\text{MnCl}_2 + \text{KCl}}{2}$ .....	93	92	87	75	59	40
$\frac{\text{MnCl}_2}{2} + 2\text{KCl}$ .....	$N/1$ 95 (unscharf)	$N/10$ 85	$N/20$ 80	$N/50$ 60	$N/100$ 43	

Die Steighöhen des  $\text{MnCl}_2$  sind auch wieder etwas größer wie die des  $\text{FeCl}_2$ . Der Einfluß von  $\text{KCl}$  ist hier aber kaum zu merken.

Wir haben, obzwar solches etwas aus dem Rahmen unserer Untersuchung fällt, auch noch das  $\text{MnO}_2$ -Hydrosol untersucht, welches nach E. Deiss<sup>1</sup> leicht darzustellen ist.

6·328 g  $\text{KMnO}_4$  und 5·940 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  + 1·123 g KOH wurden in je 1 l Wasser gelöst, wodurch  $N/_{25}$  Lösungen erhalten wurden. Je 100  $\text{cm}^3$  dieser beiden Lösungen wurden nun bei 75° vermischt, wobei das  $\text{MnO}_2$  ( $N/_{50}$ ) in Lösung blieb. Wir haben die Salze durch Dialyse nicht entfernt, sondern die Lösung ohne weiteres untersucht. Bei Steigversuchen im weißen Papier stieg das Mangansol als braune Zone auf bis:

$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
10	9	8	7	9

Die Ablesung war sehr unsicher, da die Grenzlinie sehr unregelmäßig ist und überdies im unteren, weiß gebliebenen Teil einzelne braune Flecke auftraten.

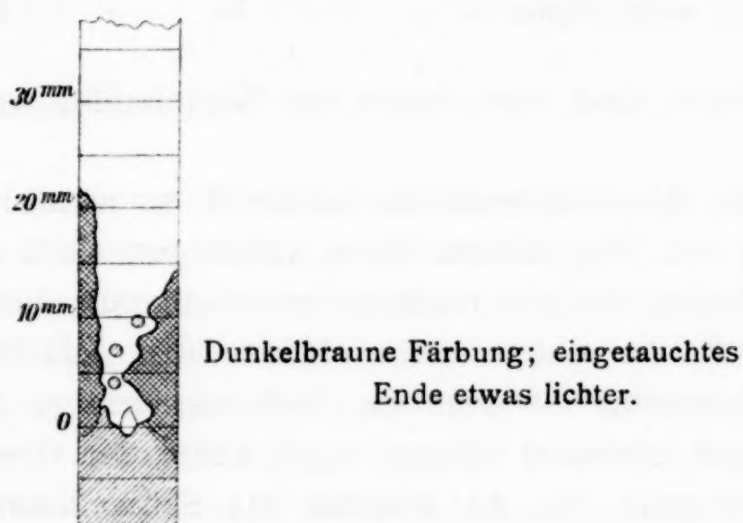


Fig. 3.

Das Manganhydrosol steigt nur wenig auf und ist der Aufstieg von der Konzentration so gut wie unabhängig.

Nickelsulfat  $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .  $N/_{50}$ , 1·6272 g auf 100  $\text{cm}^3$  (Luft). Azolitminpapier, auch wenn es durch  $\text{NH}_3$  gebläut ist, wird nur sehr schwach gerötet. Grenzen sind nicht abzulesen. Es wurden auch Lösungen untersucht, die Kaliumsulfat enthielten.

<sup>1</sup> Zeitschr. für Kolloide, VI, 69 (1910).



	$\text{NiSO}_4$				$\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2$	
	2				2	
Aufstieg bis 100 mm.	$N/5$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
$\text{S}(\text{NH}_4)_2$ -Färbung, Azolitmin . . . . .	99	90	56	40	98	45
$\text{S}(\text{NH}_4)_2$ -Färbung, weiß . . . . .	100	92	54	36	100	45

Die eintauchenden Enden des Azolitminpapiers von  $1/50$  und  $1/100$  werden rötlich, die konzentrierteren fast nicht. Der Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhöht die Steighöhe des Ni merklich.

Nickelacetat  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Luft). Das Salz wurde aus käuflichem Nickelcarbonat dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. 12.435 g in  $100\text{ cm}^3 = N/1$  Lösung.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
$\text{S}(\text{NH}_4)$ -Reaktion, gebläutes						
Azolitmin . . . . .	100	84	71	52	35	25
$\text{S}(\text{NH}_4)$ -Reaktion, weißes Papier —	—	—	74	—	37	—

Die Höhen sind von denen bei Nickelsulfat wenig verschieden.

Was die Azolitminreaktion anbetrifft, so nützt hier auch die Bläuung mit  $\text{NH}_3$  nichts. Beim Aufsteigen sieht man verschiedene Zonen, die sich dadurch unterscheiden, daß die eine mehr bläulich, die andere mehr rötlichviolett gefärbt ist. Bei jeder Konzentration ist aber die Aufeinanderfolge eine verschiedene und meistens stimmt auch keine der Grenzen mit der Höhe überein, bis zu welcher die Schwefelammoniumfärbung reicht.

Kobaltsulfat (Luft). 1.5506 g auf  $100\text{ cm}^3 = N/5$ . Konzentrationen ganz so wie beim Nickel. In Azolitmin beim Aufstieg keine Farbenänderung. Die eintauchenden Enden verhalten sich ganz so wie beim Nickel.

	$\text{CoSO}_4$				$\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2$	
	2				2	
Aufstieg bis 100 mm.	$N/5$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
$\text{S}(\text{NH}_4)$ -Färbung, Azolitmin . . . . .	100	95	67	38	100	45
$\text{S}(\text{NH}_4)$ -Färbung, weiß . . . . .	100	94	42	40	100	48



## Zweite Versuchsreihe.

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
$\text{CoSO}_4$ .....	100	92	80	59	39
$\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .....	—	98	—	—	48
$\text{CoSO}_4 + 5\text{K}_2\text{SO}_4$ ...	—	100	—	—	62

Für Kobaltsulfat gilt dasselbe, was beim Nickelsulfat hervorgehoben worden ist.

Kobaltchlorid  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . 23·789 g des nickelfreien Salzes, in 100  $\text{cm}^3$  gelöst, ergaben 2 N-Lösung. Mit 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung wurde eine CO-Bestimmung gemacht, nach welcher sie den berechneten Wert 1·2989 g  $\text{CoCl}_2$  enthielt.

Auf Azolitmin keine Reaktion. Weiße Streifen, Indikator  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/25$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
$\text{CoCl}_2$ .....	100	100	89	78	72	55	40	26
$\frac{\text{CoCl}_2 + 2\text{KCl}}{2}$ .....	—	—	95	—	—	64	45	30
$\frac{\text{CoCl}_2}{2} + 9\text{KCl}$ .....	—	—	99	—	—	79	64	—
$\frac{\text{CoCl}_2}{2} + 90\text{KCl}$ .....	—	—	—	—	—	—	82	—

Der Zusatz von Chlorkalium erhöht das Steigen sehr merklich und um so mehr, je größer er ist.

Kobaltnitrat. 14·548 g des nickelfreien Salzes wurden in 98  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung die Co-Bestimmung gemacht. Nach dem Ergebnis dieser Bestimmung (10  $\text{cm}^3$  enthielten 0·3017 g Co statt 0·2950 g Co) wurde die Lösung verdünnt (50  $\text{cm}^3$  auf 51·1).

Weiße Streifen,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Reaktion.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
$\text{CoNO}_3$ .....	100	88	78	59	39
$\frac{\text{CoNO}_3}{2} + \text{KNO}_3$ .....	—	91	—	—	45
$\frac{\text{CoNO}_3}{2} + 9\text{KNO}_3$ .....	—	96	—	—	57

Auch Kaliumnitrat erhöht demnach das Steigen des Kobalts.

Zur Feststellung der Salpetersäuregrenze wurden die Streifen abgepreßt und in Diphenylaminlösung gebracht. Die

Reaktion ging bis 100 und war im oberen Teile bedeutend stärker als im unteren.

Kobaltoacetat  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Es wurde aus käuflichem Carbonat dargestellt, zweimal aus Wasser krystallisiert und zwischen Filterpapier getrocknet.  $12.455\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3 = N/1$ .

Steigversuche im Rohr, Schwefelammonreaktion.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
$\text{S}(\text{NH}_4)_2$ -Reaktion, Papier weiß . . . . .	100	87	77	52	36	24
Azolitmin . . . . .	100	89	76	54	37	25

Beim Herausnehmen aus dem Rohre war beim Nullstrich eine dunklere Färbung zu sehen.

Die Steighöhen sind zum Teil kleiner als bei den anderen Kobaltsalzen.

Beim Steigen im Azolitminpapier trat nur bei der  $1/200$ -Lösung eine schwache Rotfärbung ein, deren Länge mit der der  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ -Färbung ungefähr übereinstimmte. Bei den anderen Lösungen traten verschiedene violette, rötliche und wieder violette Färbungen auf, deren Enden schwer abzulesen waren und auch mit der  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ -Grenze nicht übereinstimmten.

Zinksulfat  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Luft).  $2.8736\text{ g}$  auf  $100\text{ cm}^3 = N/5$ . Konzentrationen wie bei Kobaltsulfat. Beim Aufstieg im weißen Papier war mit keinem Zinkreagens eine Farbenänderung oder sonstige Veränderung zu beobachten. Beim gebläuten Azolitminpapier zeigte sich beim Aufstieg die oberste feuchte Zone bläulich, darunter eine rötliche. Die Grenze zwischen beiden wurde als Höhe des Salzaufstieges angenommen.

	$\text{ZnSO}_4$				$\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2$	
	2				2	
	$N/5$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Rot bis . . . . .	100	91	55	36	97	42

Auch beim Zink wird durch Zusatz von Kaliumsulfat die Steighöhe gesteigert.

Die eintauchenden Enden waren nur bei dem  $N/5$  Zinksulfat schwach rötlich, sonst nicht verändert.

Cadmiumsulfat.  $2.0846\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3 = N/5$  (Luft). Das Salz wurde durch gelindes Glühen im Luftbad entwässert. Neben den Salzlösungen wurden auch Gemische mit Kaliumsulfat untersucht. Da Cadmiumsalze auf Azolitmin kaum reagieren, erfolgte der Aufstieg in weißem Papier. Als die Flüssigkeit  $100\text{ mm}$  aufgestiegen war, wurde der Streifen bei  $100$  abgeschnitten, zwischen Filtrierpapier abgetrocknet und in  $\text{SH}_2$  gebracht. Bei gewöhnlichem Azolitminpapier sieht man bloß bei den verdünnteren Lösungen im unteren Teil ein leichtes Rot, dessen Ende aber sehr schwer zu schätzen ist.

Steighöhe $100\text{ mm}$ .	Cadmiumsulfat				Cadmiumkaliumsulfat	
	$N/5$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Azolitminrotfärbung bis .....	—	—	55	36	—	40
Gelb gefärbt durch $\text{SH}_2$ .....	100	93	54	38	97	45
Papier weiß durch $\text{SH}_2$ .....	99	93	56	36	97	43

Die eintauchenden Enden sind bei den  $N/100$  Lösungen schwach, bei den anderen kaum merklich rötlich.

Der Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhöht die Steighöhe des Cd merklich.

### Kupfersalze.

Kupfervitriol. Dieses Salz ist schon in der ersten ausführlichen Mitteilung besprochen worden. Da es damals in einer anderen Papiersorte und durch Steigen an freier Luft untersucht wurde, haben wir die Versuche, und zwar im Rohre wiederholt.

Azolitmin gebläut:	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Rotfärbung .....	90, 90	80, 81	69	45, 43, 45	32, 30, 32
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	90, 90	80, 80	67	43, 42, 43	28, 30, 28
Weiß:					
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	—	80	—	—	29

Bei der Schwefelwasserstoffreaktion wurden einmal die Streifen vorher zwischen Filtrierpapier abgepreßt, das andere Mal nicht. Im abgepreßten Streifen war die Färbung gleichmäßig, im nicht abgepreßten von unten nach oben zu stärker. Diese Erscheinung dürfte wahrscheinlich damit zusammenhängen, daß der obere Teil des Streifens beim Aufsteigen



weniger voll Flüssigkeit ist als der untere, deshalb in ihn das färbende Reagens leichter eindringen kann. Als die Einwirkung des  $\text{SH}_2$  länger fortgesetzt wurde, verschwand der Unterschied.

	$\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$		$\text{CuSO}_4 + 9\text{K}_2\text{NH}_3$	
	$N/10$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Rotfärbung .....	83	32	89	44
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	82	32	88	44

Zusatz von Kaliumsulfat ändert die Steighöhe nur wenig, wenn er nur 1 Mol beträgt, wohl aber, wenn er 9 Mol groß ist.

Kupferchlorid. Azolitmin, mit  $\text{NH}_3$  angebläut, wird deutlich gerötet.

	Kupferchlorid		Kupferchlorid-chlorkalium	
Azolitmin:	$N/10$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Rötung .....	83	34	87	36
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	82	34	87	34

Beim Eintauchen in  $\text{SH}_2$  zeigt sich zwischen der braunen Zone und der feuchten violetten ein schmales rotes Band.

Die Steighöhen des Kupferchlorides sind fast so groß wie die des Sulfates. Die Steigerung der Steighöhen durch Chlorkalium ist besonders bei den verdünntesten Lösungen kaum zu merken.

Kupfernitrat. Von dem umkrystallisierten Salze wurden ungefähr 17 g in 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und von 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung die Cu-Bestimmung gemacht. In 10  $\text{cm}^3$  waren 0·3665 g Cu enthalten, berechnet 0·3179 g Cu. Es wurden also 90  $\text{cm}^3$  auf 103·8 aufgefüllt. Azolitmin über  $\text{NH}_3$  gebläut.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Rötung .....	98	77	65	45	30
$\text{SH}_2$ -Reaktion .....	97	76	63	42	28
Weiß, $\text{SH}_2$ -Reaktion .....	—	—	65	—	—

Azolytmin über  $\text{NH}_3$  gebläut,  $\text{SH}_2$ -Reaktion.

	$\frac{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}{2} + \text{KNO}_3$		$\frac{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}{2} + 9\text{KNO}_3$	
	$N/10$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Rötung .....	80	32	80	37
$\text{SH}_2$ -Reaktion .....	80	32	80	37



Zwischen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und den anderen Kupfersalzen besteht kaum ein Unterschied, auch nicht betreffs des Einflusses von Alkalisalz.

Kupferacetat  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .  $4.9912\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3 = N/2$ . Azolitmin gebläut, Rohr. Man sieht auch hier die oberste feuchte Zone bläulich, darunter die rote Zone, nur bei der  $N/2$  Lösung nicht. Abweichend von anderen Salzen ist die rote Zone relativ schmal, 10 bis 15 mm, von ihr ab bis Null sieht man eine ausgesprochen blauviolette, am intensivsten bei  $N/2$ . Damit im Zusammenhang steht wohl die Erscheinung, daß Azolitminpapier, in die Lösungen eingetaucht, anfänglich rötlich, nach einiger Zeit aber auch violett gefärbt wird. Die beim Aufsteigen zwischen Rot und der violetten Zone entstehende Grenze ist das obere Ende der Färbung durch Schwefelammonium.

Die rote Zone enthält demnach kein Kupfer; es ist deshalb Hydrolyse hier sehr deutlich wahrnehmbar.

	$N/2$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Rot .....	98	79	50	38
Violett .....	92	67	28	21
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	93	67	29	23

Das Kupfer steigt im Acetat weniger hoch auf als in den anderen Kupfersalzen; vermutlich ist die Hydrolyse die Ursache. Die Säure steigt bei konzentrierteren Lösungen nicht viel anders wie bei den anderen Kupfersalzen, bei verdünnteren aber höher. Auch das hängt von der Hydrolyse und von der relativ größeren Steighöhe der schwachen Essigsäure ab.

Kupferammoniumsulfat  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses komplexe Salz wird in Lösungen, die schwächer als  $N/10$  sind, fast sofort unter Abscheidung eines Niederschlages zersetzt. Eine Trübung tritt auch in der  $N/20$  Lösung, aber doch erst nach einiger Zeit ein, so daß bei raschem Arbeiten Steigversuche noch ausführbar sind. Zum Vergleich wurden äquivalente Lösungen von Kupfervitriol gleichzeitig untersucht. Der Aufstieg geschah an freier Luft. Hierdurch erklärte sich, daß die Werte für den Kupfervitriol viel höher sind als bei den früher angegebenen Messungen, die im Rohr ausgeführt sind, in

welchem wegen Verhinderung von Verdunstung die Werte durchwegs niedriger ausfielen.

Es sei bemerkt, daß, während Kupfervitriol Azolitminpapier deutlich rötet, das komplexe Salz sehr deutliche Bläuung hervorruft. Bei letzterem wurde der Aufstieg auch in weißem Papier ausgeführt.

		$\text{CuSO}_4$		$\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
		$N/5$	$N/10$	$N/5$	$N/10$	
Azolitmin	{ rot .....	100	92	Blau .....	75	55
	{ $\text{SH}_2$ .....	98	91	$\text{SH}_2$ .....	74	55
Weißes Papier	{ .....	—	—	Blau .....	73	50
	{ .....	—	—	$\text{SH}_2$ .....	73	50

Im komplexen Salze erfolgt der Aufstieg derselben Kupfermenge demnach viel niedriger wie im Kupfervitriol.

Das komplexe Salz  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$  ist in Wasser viel zu schwer löslich, um Adsorptionsversuche zu ermöglichen.

### Bleisalze.

Bleinitrat.  $8.723 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/2$ . Ein Vergleich mit anderen Steighöhen hat den Verdacht erweckt, daß bei den seinerzeit mitgeteilten Messungen ein Wägungs- oder ein Mischungsfehler unterlaufen ist. Es wurde deshalb einmal das käufliche und dann das umkrystallisierte Präparat untersucht und abweichende Werte erhalten. Beim Bleiacetat kommen wir auf diese Differenz zurück.

		$N/2$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Bleinitrat, käuflich	{ rot .....	85	72	45	28
	{ $\text{SH}_2$ .....	85	72	45	28
Bleinitrat, umkrystallisiert	{ rot .....	86	72	42	27
	{ $\text{SH}_2$ .....	86	72	42	27
Eingetauchtes Ende .....		unverändert	schwach blau	blau	bei 0 blauer Strich

Bleiacetat, käufliches Präparat.  $18.95 \text{ g}$  auf  $100 \text{ cm}^3 = N/1$ . Beim Aufstieg haben wir das Wesentliche der früheren Beobachtungen wieder wahrgenommen. Auch diesmal war unter der »feuchten« Zone, in die bloß Wasser stieg, eine ausgesprochen rote und unter dieser eine mehr blaue Zone zu

sehen, welche, wie die Reaktion mit  $\text{SH}_2$  zeigte, das Blei ausschließlich enthielt. Die Steighöhen (Rohr) sind aber diesmal höher und kann dieses nicht davon herrühren, daß durch das Rohr die Verdunstung abgehalten worden ist, da unter diesen Umständen niedrigere Werte als in freier Luft sich zeigen müßten. Da wir bei dem Papier, welches bei unserer diesmaligen Untersuchung verwendet worden ist, auch bei den starken Säuren, wie Salz- und Schwefelsäure, größere Steigwerte gefunden haben, glauben wir, daß der erste Verdacht, es sei seinerzeit ein Wägungs- oder Mischungsfehler unterlaufen, ungerechtfertigt ist und die Differenzen lediglich von der verschiedenen Beschaffenheit der Papiersorten herrührt. Dasselbe gilt vom Bleinitrat.

Azolitmin:		$N/1$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$
Obere Grenze von	rot .....	98	85	65	45	24	12
	blau .....	88	70	36	20	14	5
$\text{SH}_2$ .....		88	70	37	22	14	5

Im Bleiacetat steigt das Anion höher, das Kation niedriger wie im Nitrat.

Chlor-, Brom- und Jodblei:

	$N/50$		$N/100$		$N/420$	
	rot	$\text{SH}_2$	rot	$\text{SH}_2$	rot	$\text{SH}_2$
Salzsäure .....	43	—	28	—	—	—
Chlorblei .....	47	47	32	32	10	7
Bromblei .....	48	47	33	33	11	9
Jodblei .....	—	—	—	—	8	5

Den Halogenverbindungen des Bleies dürfte eine etwas höhere Steigung zukommen wie dem Nitrat.

### Aluminiumsalze.

Da die Aluminiumsalze deutlich sauer reagieren, hat das Ablesen der Steighöhe auf Azolitminpapier keine Schwierigkeit. Es läßt sich auch leicht die Höhe bestimmen, bis zu welcher das Aluminium gekommen ist, wenn man die abgepreßten Streifen in Blauholzabkochung oder in andere Farbstofflösungen taucht, die mit Aluminium gefärbte Lacke geben.



Meist wurde Blauholz verwendet; die mit anderen Farbstoffen hervorgerufenen Färbungen erwiesen sich den Höhen nach übereinstimmend. Es sei bemerkt, daß auch die »feuchte« Zone beim Durchziehen etwas angefärbt wird. Diese Färbung, die etwas verschieden ist von jener, welche beim Durchziehen von trockenem Papier eintritt, kann aber von der Färbung, die der Aluminiumlack gibt, sehr leicht unterschieden werden.

Aluminiumsulfat. Das käufliche Präparat wurde aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt. Die wässrige Lösung des lufttrockenen Salzes von annähernder Konzentration wurde nach gewichtsanalytischer Bestimmung des Aluminiums auf die richtige Konzentration gebracht.

1. Azolitmin:	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rotfärbung.....	—	82	63·5	42	27	14
Blauholzfärbung .....	—	82	63·5	42	27	14
2. Azolitmin:						
Rotfärbung.....	100	83	64	41	25	12
Blauholzfärbung .....	100	83	64	41	25	12
Weißes Papier:						
Blauholzfärbung .....	—	82	63	43	25	12

Bei Lösungen von Aluminiumsulfat, die längere Zeit auf Wasserbadtemperatur erhitzt und wieder abgekühlt waren, fanden wir, solange das Erhitzen in Glasgefäßen ausgeführt wurde, bei  $N/10$  Lösungen keine Veränderung der Steighöhen, wohl aber bei  $N/200$  Lösung. Da die Versuche mit Proberöhren aus verschiedenem Glas ganz abweichende Resultate gaben und überdies in einigen Fällen das Azolitminpapier nicht mehr rot, sondern im Gegenteil blau gefärbt wurde, sind die Versuche in Plattingefäßen wiederholt worden. Selbstverständlich wurde das verdampfende Wasser ab und zu ersetzt und zum Schluß auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

	5 Stunden erhitzt			Nicht erhitzt
	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/100$
Rotfärbung.....	63	43	27	28
Blauholzfärbung .....				

Ein Vergleich mit der früheren Tabelle zeigt, daß das Erhitzen keinen Einfluß hat, die Hydrolyse also beim Er-



wärmen nicht gesteigert wird. Es sei erinnert, daß beim Ferrisulfat ganz Ähnliches bemerkt worden ist und auch die Steighöhen des Ferrisulfates mit denen des Aluminiumsulfates übereinstimmen.

Kalialaun. Umkrystallisiert  $15.818\text{ g}$  auf  $100\text{ cm}^3 = N/1\ (N/3)$ .

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	82	66	44	28	14
{ Blauholzfärbung }					
Weiß, Blauholzfärbung . . . . .	82	64	44	28	14

Die Steighöhen sind ganz dieselben wie beim Aluminiumsulfat.

Aluminiumsulfat und überschüssiges Kaliumsulfat. Es wurden Lösungen hergestellt, die auf 1 Mol Aluminium 1 K (wie beim Alaun), 2 und 9 K enthielten. Im ersten Falle wurden  $20\text{ cm}^3\ N/2$  Aluminiumsulfat mit  $0.8718$ , im zweiten Falle mit  $1.7436\text{ g}\ K_2SO_4$  auf  $100\text{ cm}^3$  gelöst, im dritten Falle  $N/10$  Aluminiumsulfat mit dem neunfachen Volumen  $N/10\ K_2SO_4$  vermischt.

1 Kalium:	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	82	66	44	28	14
{ Blauholzfärbung }					
Weiß, Blauholzfärbung . . . . .	82	64	42	27	13

2 Kalium:	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	82	69	43	31	18
{ Blauholzfärbung }					
Weiß, Blauholzfärbung . . . . .	83	66	43	25	17

9 Kalium:	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	—	—	—	30	—
{ Blauholzfärbung .. }	—	—	—	34	—
Weiß, Blauholzfärbung . . . . .	—	—	—	30, 31	—

Zusatz von Kaliumsulfat zu Aluminiumsulfat bewirkt, wenn er klein ist, gar keine, wenn er beträchtlich ist, eine kaum wahrnehmbare Erhöhung der Absorptionsstrecke für Anion und Kation.

Es schließt sich also im Verhalten dem Ferrisulfat vollständig an.

Aluminiumchlorid. Da das käufliche Präparat Eisen enthält und das uns zur Verfügung stehende Aluminiummetall auch mit Eisen verunreinigt war, haben wir zur Gewinnung eines möglichst reinen Präparates das käufliche Chlorid, mit reduziertem Eisen gemischt, sublimiert. Das von dem erhitzten Rohrstück entferntere Sublimat war so gut wie frei von Eisen. Eine möglichst rasch gewogene Menge (4.8215 g) wurde in einen mit Wasser beschickten Exsikkator gestellt, nach zwei Tagen in Wasser gelöst und hierauf auf das für eine  $\frac{1}{5}$ -Lösung berechnete Volum  $541 \text{ cm}^3$  gebracht.

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	86	77	62	40	28	18
{ Blauholzfärbung }						

Die Zahlen sind zum Teil etwas höher als die beim Sulfat gefundenen.

Als auf 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  1, beziehlich 3 Mol KCl zugefügt waren, wurden folgende Steighöhen beobachtet:

	1 Mol KCl					3 Mol KCl
	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/10$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	76	62	42	26	18	79
{ Blauholzfärbung }						
Weiß, Blauholzfärbung . . . . .	80	64	42	26	15	—

Der Zusatz von Chlorkalium bewirkt ebensowenig eine Veränderung wie der von Kaliumsulfat zum Aluminiumsulfat.

### Chromisalze.

Von allen Steigversuchen haben die mit Chromisalzen die größten Schwierigkeiten gemacht. Es gelang anfänglich nicht, eine deutliche Reaktion für den Aufstieg des Kations zu finden, und erst zum Schlusse fanden wir eine Modifikation des Verfahrens mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd, bei welcher das Chrom in die Überchromsäure übergeführt werden kann und bei welcher die zwar nur vorübergehende, aber scharf abgegrenzte Blaufärbung einen Schluß über die Höhe gestattet, bis zu welcher Chrom aufgestiegen ist. Daß diese Reaktion nur auf ungefärbtem Papier zu sehen ist, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Ebenso schwierig war und blieb es, den Aufstieg des Anions festzustellen. Wenn Chromisulfat oder Chromalaun und analoge Verbindungen in Azolitminstreifen aufsteigen, so sieht man unten wie bei anderen Salzen eine Rotfärbung, die aber allmählich in eine rotviolette Färbung übergeht. Der Farbenübergang von der einen in die andere ist auch bei den verdünntesten Lösungen sehr allmählich und noch mehr bei den konzentrierteren. Außerdem sind die Grenzen außerordentlich verzerrt. Da bei ähnlichen Schwierigkeiten häufig Bläuung des Papiers durch Ammoniak weggeholfen hatte, haben wir solche auch hier versucht. Doch war der Erfolg nur wenig besser.

Das Chromisulfat haben wir nach bekannter Vorschrift durch Reduktion von Chromtrioxyd mit Äther gewonnen. Die Krystallisation wurde abgesaugt, mit 50prozentigem Alkohol angerieben, wieder abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen.

Die kalt und annähernd bereitete Lösung wurde nach gewichtsanalytischer Chrombestimmung auf das richtige Volum gebracht.

Die eingeklammerten Zahlen sind die Grenzen zwischen der unteren roten Zone und der darüberliegenden violetten. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind das obere Ende der violetten Zone.

Wasser	N/10		N/20		N/50		N/100		N/200
40	(35)	—	35 (25)	35	32 (15)	35 (20)	28 (10)	20 (8)	25 (5)
50	(45)	50	43 (35)	44 (30)	39 (20)	37 (22)	34 (11)	25 (12)	29 (6)
60	59 (55)	55	50 (45)	50 (35)	45 (23)	43 (30)	36 (14)	26 (13)	31 (7)
70	67 (67)	65	58 (55)	57 (50)	48 (23)	48 (35)	37 (15)	25 (16)	30 (7)
80	76 (75)	75	63 (60)	63 (60)	53 (25)	55 (43)	40 (16)	30 (18)	32 (8)
90	84	85 (80)	71 (65)	71 (62)	56 (26)	56 (50)	45 (17)	37 (20)	32 (9)
100	93	95 (92)	77 (74)	80 (70)	63 (27)	—	47 (18)	—	35 (10)
Nicht gebläutes Papier (Rotfärbung)									
100	—	93	—	80	—	55	—	18	—



Die beiden Beobachtungsreihen sind mit gesondert bereiteten Lösungen von zwei verschiedenen Beobachtern ausgeführt worden.

Nach dem Aufstieg in weißem Papier wurde durch alkalisches Wasserstoffperoxyd gezogen. Bei konzentrierteren Lösungen war die Grenze zwischen der entstandenen gelben Zone (Chromat) und dem weiß gebliebenen Papier recht gut zu sehen. Als die Streifen durch sehr verdünnte Salpetersäure gezogen wurden, ging die gelbe Zone vorübergehend in eine blaue Zone (Perchromsäure) über und auch in den Streifen, in welchen die Gelbfärbung nicht zu sehen war, trat eine deutliche blaue Zone auf. Das Ende dieser kann als Ende des Chromaufstieges betrachtet werden.

	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Gelb .....	75	52	30
Blau .....	72	55	—

Die blaue, beziehungsweise gelbe Färbung geht also ungefähr so hoch als das obere Ende der violett-blauen Zone im Azolitminpapier. Beide gehen also viel höher als die ausgesprochen rote Zone im Azolitminpapier.

Chromkalialaun. Die Messungen sind eben so schwierig wie beim Sulfat. Es sei bemerkt, daß die  $1/100$ -Lösung des Alauns viel stärker tingiert ist wie die Chromisulfatlösung, was sich selbstverständlich auf kalt bereitete Lösungen bezieht.

Wir geben wieder zwei ganz unabhängig voneinander durchgeführte Messungen mit Azolitminpapier und eine im weißen Papier, bei welchem der Chromaufstieg durch die Überchromsäurereaktion gemessen wurde.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Oberes Ende der roten Zone .....	60	60, 85	40, 60	19, 28	12, 8
Weiß { Gelb .....	90	70	50	30	—
{ Blau .....	95	70—75	50	30—35	—

Auch beim Chromalaun geht die Chromreaktion höher als die Strecke, bis zu welcher im Azolitminpapier Rötung eintritt. Die Chromhöhen sind so ziemlich ebenso hoch wie beim Chromisulfat.



In Platingefäßen erhitzte Chromalaunlösungen gaben in Azolitminpapierstreifen, so gut der Befund zu erbringen ist, keine anderen Steighöhen wie vor dem Erhitzen.

Was die rote Säurezone anbelangt, so ist diese beim Chromalaun zum Teil verschieden hoch wie beim Chromisulfat. Die Messungen sind aber so unsicher, daß vorläufig diese Differenzen nicht berücksichtigt werden können.

Ein Vergleich mit Ferrisulfat und Ferrialaun zeigt, daß die Steighöhen des Chroms ganz allgemein höher sind als die äquivalenter Ferrilösungen. Zur Orientierung sei wiederholt, daß Ferri- und Aluminiumverbindungen keine Unterschiede zeigen. Das Chrom hat demnach eine Ausnahmstellung, die möglicherweise von der besonderen Tendenz, komplexe Salze zu bilden, herrührt.

Chrominitrat. Käufliches Präparat. Die Lösung durch Gewichtsanalyse kontrolliert und korrigiert.

Weißes Papier:	N/10	N/20	N/50	N/100	N/200
Blaufärbung .....	82	72	52	33	22·5
Gelbfärbung .....	82	72	—	—	—
Blaufärbung .....	82	73	53	36	22
Gelbfärbung .....	82	73	—	—	—

Die Steighöhen sind sehr annähernd gleich denen des Chromisulfates und des Alauns.

Bei diesem Salze haben wir den Aufstieg des Anions mit Azolitminpapier in folgender Weise festgestellt. Taucht man nämlich einen Papierstreifen, in dem ein sauer reagierendes Salz aufgestiegen ist, in eine so verdünnte Kalilauge, daß diese das Salz nicht völlig umsetzen kann, dann muß in dem Ende, in welches das Anion nicht gekommen ist, eine Bläuung eintreten, während in dem Teile, in welchem das Anion vorhanden ist, ein Farbumschlag ausbleiben sollte. Das ist unschwer durchzuführen. Bei diesen Versuchen wurde dem verdünnten Alkali gleich Peroxyd zugesetzt und es zeigte sich tatsächlich scharf geschieden eine obere blaue und eine untere rote Zone. Die Grenze beider stimmt nun mit jener überein, welche man für den Aufstieg des Chroms (Überchromsäurereaktion) findet.

Bei Ausführung des Versuches sieht man nun nach einiger Zeit, daß die blaue obere Zone nach unten zu wächst. Dieser

Farbenumschlag bleibt wieder bei jener Höhe stehen, bis zu welcher beim Aufstieg in Azolitmin die ausgesprochen rote Zone (Säurereaktion) gereicht hat. In folgender Tabelle sollen diese Grenzen mit Blau 1 und Blau 2 unterschieden werden.

	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Blau 1 . . . . .	82, 83	73, 73	52·5, 53	35, 35	?, 22
Blau 2 . . . . .	?, 71?	46?, 55?	30, 31	16, 17	6·5, 7

Ein Vergleich mit der ersten Tabelle für das Chromnitrat und den anderen ergibt, daß Blau 1 mit der dort angegebenen Gelb(Blau)färbung gut übereinstimmt.

Die Versuche wurden mit gebläutem Azolitminpapier wiederholt, in welchem, so wie es beim Chromisulfat beschrieben ist, über einer roten eine violette und über dieser dann die »feuchte« Zone wahrzunehmen war. Die oberen Grenzen der erstgenannten zwei Zonen wurden direkt abgelesen und dann die Chromreaktion mit sehr verdünnter Kalilauge und  $H_2O_2$  ausgeführt.

	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Violett . . . . .	73	48	33
Rot . . . . .	42	25	16
Chromreaktion . . . . .	73	48	33

Hexaminchromnitrat  $Cr(NH_3)_6(NO_3)_3$ . Das Salz wurde nach Jörgensen (J. prakt. Chem. [2], 30, 6 [1884]) dargestellt und mehrfach umkrystallisiert. Der Gehalt an Chrom der  $N_{/10}$  Lösung wurde überdies gewichtsanalytisch kontrolliert. Die bei den bisher beschriebenen Chromsalzen ausgeführte Reaktion (alkalisches Wasserstoffsperoxyd und Ansäuern) gelang hier nicht. Bis zur  $N_{/100}$  Lösung war der Aufstieg des Salzes aber schon durch die gelbe Eigenfarbe leicht zu erkennen. Außerdem gab Neßler'sches Reagens eine deutliche zitronengelbe Färbung. Die Gelbfärbung (was wohl selbstverständlich ist) und die Färbung mit Neßler'schem Reagens gelten deshalb auch für das Chrom. Der Chromaufstieg wurde auch noch dadurch kontrolliert, daß das Papier in kleine Stücke zerschnitten, diese verascht und festgestellt wurde, bis zu welcher Höhe die Asche grün, beziehlich rein weiß ist.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eigenfarbe gelb . . . . .	83	76	56	37	—
Neßler'sches Reagens . . .	83	76	56	37	22
Eigenfarbe . . . . .	83	77	54	36	22 (undeutlich)
Asche noch grün . . . . .	80—85	75—80	50—55	35—40	20—25
Asche schon weiß . . . . .	85—90	80—85	55—60	40—45	25—30

Azolitminpapier. Das Salz reagiert alkalisch. Die Eintauchstelle ist rosa gefärbt und ebenso die unmittelbar über Null stehende Schichte des Papiers in der Luft. Letztgenannte Rosafärbung geht in Violett und dieses dann in Blau über. Die blaue Schichte ist die längste und grenzt sich gut von der »feuchten« ab. Beim Tränken in Neßler'sches Reagens ist die Färbung (gelb) wegen der Azolitminfärbung schlecht zu sehen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Blau . . . . .	85	76	54	36	21

Die Blaufärbung stimmt in der Höhe mit der Chromzone überein.

Chromichloride. Wir haben das blaue (grünblaue) Chlorid, welches als Hexaquoichromichlorid  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  betrachtet wird, und das grüne, das Dichlortetraquoichlorid  $\text{Cr}(\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  nach den Vorschriften von Niels Bjearum (Z. phys. Chem., 59, 340 [1907]) dargestellt. Die Lösungen wurden nach dem Ergebnis der Chrombestimmung richtiggestellt.

Die Reaktionen waren ganz dieselben wie beim Chromnitrat.

Hexaquoichromichlorid. Weißes Papier. Zwei Versuchsreihen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Überchromsäurefärbung {	87	74	52	36	22
	86	73	53	36	21

Azolitminpapier. Zwei Versuchsreihen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Direkte Rotfärbung {	—	53	27	15·5	6
	—	52	27	15·5	7
Chromreaktion . . . . {	87	75	53	38	22
	87	75	53	36	21



Grünes Chromchlorid. Weißes Papier. Bei stärkerer Konzentration sieht man das Ende der Salzzone schon an der grünen Eigenfarbe. Zwei Versuchsreihen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eigenfarbe .....	{ 82	72·5	—	—	—
	{ 83	72	—	—	—
Überchromsäurefärbung .....	{ 82	72·5	53	34	22
	{ 83	72	53	33	21
Azolitmin (gebläut), Rotfärbung .....	84	73	53	35	22

Bei der  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  Lösung geht die rote saure Zone in eine violette über. Die Grenzen dieser Zonen sind recht undeutlich.

Bemerkenswert ist, daß die Rotfärbung beim Azolitminpapier ganz gleich ist, wenn Chrominitrat und das blaue Chromichlorid aufsteigen, daß sie aber über die Versuchsfehler hinaus anders und größer ist, wenn das grüne Chromichlorid aufsteigt. Bei allen untersuchten Chromsalzen, auch dem Hexaminsalz, ist die Steighöhe des Chroms aber gleich.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Chromsulfat .....	—	73	53	30	—
Chromnitrat .....	82	73	53	36	22
Hexaminsalz .....	83	77	54	36	22
Chromichlorid { blau .....	86	73	53	36	21
{ grün .....	83	72	53	33	21

### Zinndichlorid und Zinntetrachlorid.

Zinndichlorid. Das Kahlbaum'sche Präparat (analysenreines Salz) wurde zwischen Filtrierpapier abgepreßt, 9·5 g auf 100  $cm^3$  gelöst =  $N/_{10}$ . Trotzdem zum Lösen und weiterhin zum Verdünnen frisch über Kalk destilliertes und bei Luftabschluß erkaltetes Wasser genommen wurde, konnten ganz klare Lösungen nicht erhalten werden. Dasselbe trat ein, als das Salz durch Umkrystallisieren aus Salzsäure gereinigt war.

Zinndichlorid reagiert stark sauer, die Ablesung ist deshalb auch bei ganz neutralem Azolitminpapier sehr leicht. Der Aufstieg von Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff, mit Blauholz oder mit Goldchlorid bestimmt. Beim Färben mit Blauholz sieht



man über der blauvioletten Zone einen schmalen gelben Streifen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Azolitmin { rot .....	65	54	33	23	14
{ $\text{SH}_2$ -Färbung ....	64	52	29	19	11
Weiß, $\text{H}_2\text{S}$ .....	68	—	34	20	10
				$\text{AuCl}_2$ 23	Blauholz 11

Mit der  $1/_{50}$ -Lösung wurden die verschiedenen Zinnindikatoren verglichen.

Azolitmin	Weiß		
Blauholz 33	Blauholz 36	Goldchlorid 34	Schwefelwasserstoff 34

Beim Zinndichlorid ist der Aufstieg des Anions durchgehend höher wie der des Kations.<sup>1</sup>

Zinndichlorid und Chlorkalium. Die Lösungen wurden durch Vermischen der Lösungen von Zinndichlorid und Chlorkalium erhalten. Sie war trüber als bei gleichem Zusatz von Wasser.

	$\frac{\text{SnCl}_2 + 2\text{KCl}}{2}$	$\frac{\text{SnCl}_2}{2} + 9\text{KCl}$
	$N/_{10}$	$N/_{100}$
Azolitmin { rot .....	65	24
{ $\text{SH}_2$ .....	64	22
Weiß, $\text{SH}_2$ .....	64	22

Der Zusatz von Chlorkalium ist also so gut wie ohne Wirkung.

#### Zinndichlorid und Salzsäure.

	$\frac{\text{SnCl}_2}{2} + \text{HCl}$		$\frac{\text{SnCl}_2}{2} + 9\text{HCl}$		
	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Azolitmin { rot .....	86	40	100	93	78
{ $\text{SH}_2$ .....	86	35	87	90	76
Weiß, $\text{SH}_2$ .....	86	36	87	88	75
			Blauholz 87	$\text{AuCl}_3$ 76	

Der Zusatz von Salzsäure bewirkt eine um so beträchtlichere Zunahme bei der Steighöhe des Zinns, je beträchtlicher er ist.

<sup>1</sup> Siehe Anmerkung auf p. 1119.

Zinntetrachlorid. Von dem bei  $112^{\circ}$  siedenden Anteil des käuflichen Präparates wurden in einem Wägegglas  $63.85\text{ g}$  abgewogen, diese in einen mit Wasser beschickten Exsikkator gestellt und in diesem einige Tage gelassen. Hierauf wurde in dem im Exsikkator befindlichen Wasser gelöst und auf  $977\text{ cm}^3$  aufgefüllt,  $N/1$  Lösung.

Schwefelwasserstoff ruft nur bei konzentrierten Lösungen eine deutliche Gelbfärbung hervor. In halbwegs verdünnten ist sie nicht sichtbar, so schon bei  $1/5$ -Lösung; man bemerkt dafür aber am oberen Ende der Zinnzone einen schmalen braunen Streifen (Zinnchlorür?). Blauholz tingiert aber auch die sehr verdünnten Lösungen. Die Färbung ist blauviolett. Über dieser sieht man eine gelbe Zone, die bis zum oberen Ende der Rotfärbung im Azolitminpapier reicht.

		$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin	{ rot .....	93	74	59	38	25	13
	{ Blauholz ....	76	61	46	28	12	6
Weiß, Blauholz	{ gelb .....	87	74	58	35	23	—
	{ blau .....	74	57	36	21	10	—
	{ $\text{SH}_2$ .....	85	—	—	—	—	—

Das Zinnion bleibt beim Tetrachlorid mehr hinter dem Salzsäureion zurück als beim Dichlorid.

#### Zinntetrachlorid und Chlorkalium.

		$\frac{\text{Sn Cl}_4}{4} + 2\text{KCl}$			$\frac{\text{Sn Cl}_4}{4} + 9\text{KCl}$			
		$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Azolitmin	{ rot .....	74	52	38	76	56	38	29
	{ Blauholz .....	55	16	7	63	21	0	0
Weiß	{ gelb .....	80	54	38	75	56	38	—
	{ blau...: .....	52	5	0	59	21	5	—

Durch den Zusatz von Chlorkalium wird der Aufstieg des Anions so gut wie nicht geändert, dafür wird zum mindesten in den ganz verdünnten Lösungen der Aufstieg des Kations gedrückt und um so mehr, je größer der Zusatz ist.

**Zinntetrachlorid und Salzsäure.**

		$\frac{\text{SnCl}_4}{4} + \text{HCl}$					$\frac{\text{SnCl}_4}{4} + 9\text{HCl}$		
		$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Azolitmin	{ rot .....	93	79	56	39	28	100	82	62
	{ Blauholz .....	72	33	24	14	0	97	36	10
Weiß,	{ gelb .....	93	79	56	39	24	100	79	61
Blauholz	{ blau .....	68	40	26	13	0	96	35	11

Durch Zusatz von Salzsäure wird bei größeren Konzentrationen der Aufstieg des Zinns erhöht, bei geringeren gedrückt. In sehr verdünnten Lösungen hat demnach Salzsäure dieselbe Wirkung wie Chlorkalium und es ist wahrscheinlich, daß beides auf Sol- oder Gelbildung zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist, daß zum Unterschied von Eisen die Steighöhe des Kations gleich ist, ob äquivalente Lösungen von Zinndichlorid oder Zinntetrachlorid adsorbiert werden.

**Quecksilbersalze.**

Es konnte nur das Mercurichlorid untersucht werden, da vom Mercurinitrat neutrale Lösungen schwer haltbar sind und trotz verschiedener Kunstgriffe sich halbwegs verdünntere Lösungen unter Abscheidung von basischem Salz trübten.

		$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
Azolitmin	{ rot .....	75	70	65	56	25	15
	{ gebläut { $\text{SH}_2$ .....	75	70	63	55	25	15
Weiß, $\text{SH}_2$ .....		75	70	63	55	25	15

Das eintauchende Ende des Azolitminstreifens war bei der  $N/_{10}$  Lösung rot, die  $\text{SH}_2$ -Reaktion war bei  $N/_{10}$  oben etwa 5 mm breit stärker braun.

Das Quecksilber steigt auch in sehr verdünnten Lösungen relativ hoch auf, was wohl mit der geringen elektrolytischen Dissoziation zusammenhängt. Steighöhe von Anion und Kation sind ganz gleich. Bei Quecksilbercyaniden sind noch größere Steighöhen zu bemerken gewesen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1909.

**Silbersalze.**

Es wurden das Nitrat, Sulfat und Acetat untersucht, von letzteren zweien konnten naturgemäß nur sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden. Nitrat  $16.997\text{ g auf }100\text{ cm}^3 = N/1$ , Sulfat  $0.6238\text{ g} = N/25$ , Acetat  $0.8347\text{ g} = N/20$ . Der Aufstieg geschah im weißen Papier. Die Salzzone wurde mit verschiedenen Reagenzien ermittelt, welche ganz gleiche Werte gaben.

<b>Nitrat.</b>	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/25$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	87	76	67	63	53	43	32	20
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	87	76	67	64	54	42	32	20
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ .....	87	76	66	64	53	42	32	19
<b>Sulfat.</b>								
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	—	—	—	69.5	57	43	32	20
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ .....	—	—	—	70	56	41	31	19
<b>Acetat.</b>								
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	—	—	70.5	—	57	42	31	24
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ .....	—	—	70	—	56	43	32	22

Beim Silbersulfat ist die Rotfärbung durch Kaliumchromat in der Eintauchzone heller.

Beim Silberacetat wurde auch noch Azolitminpapier verwendet. Man sah hier beim Aufstieg, ähnlich wie beim Bleiacetat, unter der feuchten Zone eine rote saure und unter dieser eine blaue alkalische. Man kann also auch hier Hydrolyse und Trennung der Komponenten durch den Aufstieg annehmen. Die Erscheinung war aber nur bei konzentrierteren Lösungen ( $N/20$  bis  $N/100$ ) wahrzunehmen, nicht bei  $N/200$  und  $N/400$ . Bei den konzentrierteren wurde Kaliumchromat, bei den zwei verdünntesten Schwefelammonium als Indikator auf Ag verwendet.

In der Tabelle bedeutet der Zähler des Bruches das obere Ende der alkalischen, der Nenner das obere Ende der sauren Zone. Unter Silber ist das obere Ende der Reaktion auf Silber zu verstehen. In den zwei Versuchsreihen war das Azolitminpapier einmal durch Ammoniakgas gebläut, das andere Mal nicht.



Feucht	$N/20$		$N/50$		$N/100$		$N/200$		$N/400$	
60.....	40/46	40/44	?	30/33	?	?	?	?	?	?
70.....	46/54	46/50	?	35/38	?	?	?	?	?	?
80.....	52/60	52/57	?	39/43	?	?	?	?	?	?
90.....	59/68	59/64	44/52	44/47	32/39	?	?	?	?	?
100.....	68/75	56/71	50/58	49/53	35/42	37/42	?	?	?	?
Silber.....	69	67	52	51	37	40	31	31	20	—

Die Silberreaktion deckt sich mit der Ausdehnung der alkalischen Zone. Die Hydrolyse und Trennung ist dadurch erwiesen.

Aus folgender Tabelle geht hervor, daß die drei untersuchten Silbersalze geringe Unterschiede zeigen. In stärkerer Verdünnung steigen sie gleich hoch, bei größeren Konzentrationen steigen die Salze der schwächeren Säuren höher als die der stärkeren Salpetersäure.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/25$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$
$\text{AgNO}_3$ .....	87	76	67	63	53	42	32	20
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .....	—	—	—	70	57	42	32	20
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .....	—	—	70	—	57	43	32	23

Kaliumsilbercyanid  $\text{AgK}(\text{CN})_2$ . Käufliches Präparat, qualitativ rein befunden,  $4.9791 \text{ g}$  zu  $50 \text{ cm}^3 = N/2$  Lösung. Die  $N/200$  Lösung trübt sich nach wenigen Minuten, die  $N/500$  sofort. Letztere gibt dann mit  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$  keine Reaktion. Nach dem Aufstieg in Papier gibt das Salz nicht mit Kaliumchromat, wohl aber mit  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$  Reaktion.

Azolitminstreifen werden beim Aufstieg blau gefärbt. Grenzen sehr undeutlich, ungefähr zusammenfallend mit denen des Silberanstieges.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Schwefelammonium {	99	97	97	97	96.5	96
	99	97.5	97	97	97	96

Dieses komplexe Salz stimmt mit den Alkalisalzen darin überein, daß der Aufstieg von der Konzentration unabhängig ist. Man beobachtet bei ihm auch eine andere, bei den Alkalisalzen charakteristische Erscheinung, daß nämlich am oberen Teile des Streifens eine Anhäufung auftritt. So war bei der  $N/100$  und  $N/200$  Lösung die Färbung durch Schwefelammonium

in der Strecke 10 *mm* vor dem Ende viel stärker wie weiter unten.

Bei der  $N/_{100}$  Lösung stand diese Färbung der Intensität nach zwischen jenen, die Papier mit der  $N/_{20}$ , beziehlich  $N/_{50}$  getränkt gibt. Bei der  $N/_{200}$  stand sie zwischen  $N/_{50}$  und  $N/_{100}$ .

Cero- und Cerinitrat. Die beiden Präparate hat uns der Direktor der Österr. Gasglühlichtgesellschaft, Herr Dr. Peters, überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle freundlich danken.

Nach den uns gemachten Angaben enthielten das Cerosalz 39·7%  $Ce_2O_3$ , das Cerisalz 20·6%  $CeO_2$ .

Vom Cerosalz wurden 1·375 g in 100 gelöst ( $N/_{10}$  für  $\frac{Ce}{3}$ ), vom Cerisalz 1·057 g in 100 ( $N/_{10}$  für  $\frac{Ce}{4}$ ). Um den Aufstieg des Cers zu ermitteln, wurden die abgeschnittenen und abgepreßten Streifen in ein Gemisch von Wasserstoffperoxyd und Kalilauge eingetragen. Die Bildung des braunen Cerdioxyds erfolgte rasch und regelmäßig.

#### Cerosalz.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
$CeO_2$ -Reaktion .....	77	64	47	27	15
Azolitminpapier ( $NH_3$ ):					
Rotfärbung.....	75	64	43	28	—
$CeO_2$ -Reaktion .....	74	63	37	27	—

Bei Azolytminpapier waren die eintauchenden Enden bei der  $N/_{10}$  und  $N/_{20}$  intensiver rot als der in der Luft stehende Teil des Streifens, bei den anderen verdünnteren zwei Lösungen war ein Unterschied nicht zu bemerken.

#### Cerisalz.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
$CeO_2$ -Reaktion .....	66	54	27	15	7
Azolitminpapier ( $NH_3$ ):					
Rotfärbung.....	63	48	28	18	—
$CeO_2$ -Reaktion .....	65	47	28	17	—

Bei dem Cerinitrat tritt die Färbung mit alkalischem Wasserstoffperoxyd mit einer Eigentümlichkeit auf, die bei anderen Salzen nicht beobachtet worden ist.

Beim unteren Ende angefangen trat eine dunkelbraune Zone auf, über dieser eine hellbraungelbe und über dieser wieder eine dunkelbraune, deren Färbung so intensiv war wie die der untersten. Es wurde als Maß des Ceraufstieges das obere Ende der oberen braunen Zone notiert.

Die Zonen sind sehr unregelmäßig abgegrenzt, der erwähnte Unterschied ist bei den zwei konzentrierteren Lösungen sehr deutlich, die der  $1/50$  schwach, bei den zwei verdünntesten fällt selbst die mittlere lichtere Zone nicht mehr auf. Diese verschieden gefärbten Zonen sind auch bei Azolitminpapier zu sehen.

Es sei auch bemerkt, daß das oberste Ende der gefärbten  $\text{CeO}_2$ -Zone mit dem obersten Ende der Rotfärbung im Azolitminpapier nahezu zusammenfällt.

Um direkt festzustellen, welche Steighöhe dieselbe Ceremenge zeigt, je nachdem sie als Cero- oder Cerisalz vorliegt, wurde letzteres zu  $1.404\text{ g}$  in 100 gelöst und mit der für Cer gleich konzentrierten Cerolösung von  $1.375\text{ g}$  in 100 verglichen.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Cerosalz .....	75	65	41	25	14
Cerisalz .....	70	57	38	22	11

In der Ceriform steigt das Cer weniger hoch als in der Ceroform.

Was den Unterschied in der Steighöhe der äquivalenten Mengen von Cero und Ceri anbelangt, nach welchem  $\frac{\text{Ce}}{3}$  höher steigt wie  $\frac{\text{Ce}}{4}$ , sei erinnert, daß dieser auch bei Ferro- und Ferrieisen zutrifft.

### Aufstieg gemischter Lösungen.

In dem Abschnitt der Metallsalze ist der Einfluß, den die Salze der Alkalimetalle auf die Steighöhen der Metallsalze ausüben, schon erwähnt worden.

Es wurde weiterhin untersucht, ob ein solcher auch beim Aufstieg von Säuren und Basen besteht und ob auch bei

sonstigen Gemischen eine gegenseitige Beeinflussung wahrzunehmen ist.

#### Salzsäure und Kochsalz.

	$N_{/20}$ HCl ohne	$N_{/20}$ mit Kochsalz, letzteres auch $N_{/20}$
Aufstieg der Säure...	67	68
	$N_{/100}$ HCl ohne	$N_{/100}$ mit Kochsalz, letzteres $N_{/20}$
Aufstieg der Säure...	27	29

#### Salzsäure und Chlorkalium.

	$N_{/100}$ HCl ohne	$N_{/100}$ mit Salz, letzteres $\frac{9}{10} N$
Aufstieg der Säure...	27	28

#### Schwefelsäure und Kaliumsulfat.

	$N_{/20} \frac{H_2SO_4}{2}$ ohne	$N_{/20}$ mit Salz, dieses $N_{/20}$
Aufstieg der Säure...	68	68
	$N_{/2} \frac{H_2SO_4}{2}$ ohne	$N_{/2}$ mit Salz, dieses $N_{/2}$
Aufstieg der Säure...	99·5	99·5

Es zeigt sich daher, daß Alkalisalze den Aufstieg der Säuren nicht beeinflussen, selbst wenn sie in großen Konzentrationen (siehe Salzsäure und Chlorkalium) vorhanden sind.

Merkwürdigerweise üben Alkalisalze dagegen einen Einfluß auf den Aufstieg von Natriumhydroxyd aus.

#### Natriumhydroxyd und Kaliumchlorid.

{ NaOH .....	$\frac{9}{100} N$	$\frac{1}{100} N$	$\frac{1}{100} N$	$\frac{9}{100} N$	$\frac{1}{100} N$
{ KCl .....	$\frac{1}{100} N$	$\frac{9}{100} N$	$\frac{9}{10} N$	$\frac{1}{10} N$	0
Steighöhe .....	80	46	40	74	50

#### Natriumhydroxyd und Kaliumsulfat.

{ NaOH .....	$\frac{9}{100} N$	$\frac{1}{100} N$	$\frac{1}{100} N$
{ $K_2SO_4$ .....	$\frac{1}{100} N$	$\frac{9}{100} N$	$\frac{9}{10} N$
Steighöhe .....	75	45	35

Man sieht in allen Fällen, daß der Zusatz der Alkalisalze den Aufstieg des Natriumhydroxyds herabdrückt und um so mehr, je größer der Zusatz war.



Um festzustellen, ob basische Hydroxyde auch auf Salze Einfluß haben, wurden Gemische von Natriumhydroxyd und Kaliumchromat  $K_2CrO_4$  untersucht. In diesem Falle war der Einfluß des Salzes auf das Hydroxyd nicht zu kontrollieren, da die Azolitminstreifen von unten nach oben ohne bestimmtere Grenzen sich grün bis braun färbten.

In der feuchten Kammer stieg eine  $1/100$   $K_2CrO_4$  (Wasser bis 400) bis 390 auf, eine ebensolche, die außerdem noch NaOH ( $9/100$  N) enthielt (Wasser 400), bis 381 auf. Der Unterschied ist geringer als die Fehlergrenze.

### Säuren und Salze der Schwermetalle.

Kobaltsulfat und Salzsäure. Je  $5\text{ cm}^3$   $N/5$  Kobaltsulfat wurden mit Wasser, beziehlich mit  $1/100$ ,  $1/50$ ,  $1/5$  und  $1/1$ -Salzsäure auf  $50\text{ cm}^3$  gebracht. Aufstieg bis  $100\text{ mm}$  im weißen Papier. Eintauchen in Schwefelammonium.

	Wasser	$1/100$	$1/50$	$1/5$	$1/1$ HCl
Reaktion .....	54	63	70	100	100

Je stärker die zugesetzte Salzsäure ist, desto höher steigt das Metall. Bemerkenswert ist, daß die Streifen, in die freie Säure aufgestiegen ist, im oberen Teile viel stärker gebräunt wurden als im unteren. Bei  $N/1$  Salzsäure war diese dunklere Zone zwischen 95 und 100, die Zone bis 59 war überhaupt nur sehr schwach grau, bei der  $N/5$  Salzsäure war die dunklere Zone zwischen 70 und 100. Papier, welches konzentriertere Säuren adsorbiert hat, kann, wie die Versuche zeigen, ein Metallsalz nur in sehr geringem Grade adsorbieren.

Ferrosulfat und Schwefelsäure. Es stiegen Lösungen auf, die für Ferrosulfat, beziehlich freie Schwefelsäure folgende Normalitäten hatten:

	1	2	3	4	5	6	7	8
$\{ FeSO_4$ .....	0	$1/100$	$9/100$	$9/10$	$1/10$	0	$1/10$	$1/100$
$\{ H_2SO_4$ .....	$1/100$	$9/100$	$1/100$	$1/100$	$9/100$	$9/100$	—	—
Azolitmin, Rötung....	25	78	26	29	78	79	—	—
Weißes Papier, Ferri-								
cyankalium .....	—	87	25	100	85	—	92	42

Die Steighöhe der  $1/100$ -Schwefelsäure wird (Versuch 1, 3 und 4) durch Ferrosulfat bei geringen Zusätzen nicht, bei großen nur sehr wenig geändert. Bei der  $9/100$ - $H_2SO_4$  (Versuch 2 und 5) ist auch ein großer Zusatz ohne Einfluß.

Die Steighöhe des Eisens ( $N/100$ , Versuch 2 und 8) wird durch Schwefelsäurezusatz vergrößert. Es sei noch bemerkt, daß die durch Ferricyankalium hervorgerufenen farbigen Schichten außerordentlich unregelmäßig abgegrenzt waren.

Mangandichlorid und Salzsäure. Der Aufstieg erfolgte in Azolitminpapier. Die Steighöhe des Mangans wurde durch Einlegen der abgepreßten Streifen in Bromlauge bestimmt. Da die Färbung bei Azolitminpapier schlecht zu sehen ist, wurde sie mit weißen Streifen ausgeführt.

	1	2	3	4	5
{ $MnCl_2$ .....	0	$1/100$	$1/100$	$1/100$	$9/100$
{ Freie $HCl$ .....	$1/100$	0	$1/100$	$9/100$	$1/100$
Rot .....	{ 26	—	26	74	26
	{ —	—	26	74	27
Manganreaktion {	—	36	53	86	88
	{ —	—	54	82	84

Auch hier wird die Steighöhe der Salzsäure durch Mangansalz nicht beeinträchtigt (1, 3 und 5), die des Mangans aber durch Säurezusatz vergrößert. Die Manganreaktion ist bei Zusatz von freier Säure im oberen Teile des Papiers viel stärker als unten.

Magnesiumsulfat und Schwermetallsalze. Als solche wurden Ferro- und Cuprisulfat gewählt, von welchen das erste mit Magnesiumsulfat Mischkrystalle liefert.

#### Ferro- und Magnesiumsulfat.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{FeSO}_4 \dots\dots\dots \\ \text{MgSO}_4 \dots\dots\dots \end{array} \right.$	$N/10$	$N/10$	$N/10$	$N/10$		$N/10$	$N/100$	$N/100$	$N/100$
	0	$1/100$	$9/100$	$90/100$		0	0	$N/100$	$9N/100$
$S(NH_4) \left\{ \begin{array}{l} \text{Azolitmin-} \\ \text{papier} \dots \end{array} \right.$	87	88	94	99	$S(NH_4)_2$	93	40	45	75
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Weißes} \\ \text{Papier} \dots \end{array} \right.$	91	93	97	100	Ferrocyan.	92	39	48	75

## Cupri- und Magnesiumsulfat.

{ CuSO <sub>4</sub> .....	N/100	N/100	N/100	N/100	N/100
{ MgSO <sub>4</sub> .....	0	N/100	2N/100	N/10	9N/10
SH <sub>2</sub> -Reaktion.....	31	30	30	32	47

Beim Kupfersulfat verändert ein Zusatz von Magnesiumsalz die Steighöhe erst dann, wenn der Zusatz sehr beträchtlich ist, beim Ferrosulfat hat schon der äquivalente Zusatz einen merklichen Einfluß und dieser wird sehr groß, wenn 9 Äquivalente Magnesium oder 1 Äquivalent Eisen in Lösung sind.

Es hatte einige Zeit den Anschein, als wenn durch Kaliumsulfat die Steighöhe der Schwermetalle mehr gesteigert wird als durch Magnesiumsulfat. Es wurde, um Versuchsfehler möglichst auszuschließen, der Vergleich direkt vorgenommen.

Die Lösungen waren für Cu, beziehlich K und Mg:

	$\frac{\text{Cu}}{100}$	$\frac{\text{CuMg}}{100}$	$\frac{\text{CuK}}{100}$	$\frac{\text{Cu}}{100} + \frac{\text{Mg}}{20}$	$\frac{\text{Cu}}{100} + \frac{\text{K}}{20}$
Steighöhe.....	29, 30, 31	34, 32, 35	37, 36, 33	35, 37	39, 42
Im Mittel .....	30	33	35	36	41

Es scheint demnach, daß das oben Gesagte zutrifft, doch sind die Differenzen sehr gering und nicht größer, als sie bei der Untersuchung ganz derselben Lösungen auftreten können.

Um festzustellen, ob die Lösungsgenossen auch einen gegenseitigen Einfluß haben, wurden Gemische von Schwermetallen, vor allem von Ferro- und von Cuprisulfat untersucht. Es zeigte sich, daß beim Durchziehen der abgepreßten Streifen durch Ferrocyankalium die rote Kupferfärbung und die blaue Eisenfärbung deutlich abgegrenzt sind, der verschieden hohe Aufstieg der zwei Salze also gut zu konstatieren ist.

A.	1	2	3	4	5	6	7	8
{ CuSO <sub>4</sub> .....	1/100	0	1/100	1/50	—	1/50	1/50	1/100
{ FeSO <sub>4</sub> .....	—	1/100	1/100	—	1/50	1/50	1/100	1/50
Rot .....	28	—	32	48	—	51	50	35
Blau .....	—	40	54	—	59	71	64	65

B. Bei diesem Versuche war die Konzentration des Ferrosulfates stets 1/100, die des Kupfersulfates stieg von 1/100 bis 9/100. Die Versuche wurden zweimal ausgeführt und einmal mit Ferrocyan-, das andere Mal mit Ferricyanalkalium gefärbt.



Cu SO <sub>4</sub> . . . . .	1/100	2/100	3/100	4/100	5/100	6/100	7/100	8/100	9/100	
Ferrocyan {	rot . . . . .	35	49	60	64	70	74	76	79	81
	blau . . . . .	55	65	74	77	79	82	84	85	87
Ferricyan {	grün . . . . .	34	49	59	68	69	73	76	80	82
	blau . . . . .	55	65	61	78	78	81	89	87	88

C. Die Konzentration des Cu ( $\frac{N}{100}$ ) blieb konstant, dafür wechselte die des Fe von  $\frac{2}{100}$  bis  $\frac{9}{100}$ . Reaktion wie früher mit Ferro- und mit Ferricyankalium.

FeSO <sub>4</sub> .....	2/100	3/100	4/100	5/100	6/100	7/100	8/100	9/100	
Ferrocyan {	rot .....	41	44	43	43	46	42	46	46
	blau .....	68	80	79	84	86	88	89	93
Ferricyan {	grau .....	41	44	44	Von hier ab ganz undeutlich.				
	grün .....	71	77	79	83	86	88	89	92

Es sei noch bemerkt, daß ein Streifen, in welchen die gemischte Lösung nicht durch Aufsteigen, sondern beim Durchziehen eingedrungen war, mit Ferrocyankalium eine grauviolette Mischfarbe gab und bei ihm die Trennung der roten Kupfer- von der blauen Eisenzone nicht wahrzunehmen war.

Aus den mit den Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol ausgeführten Versuchen geht hervor: Wenn bei gleichbleibender Konzentration des einen Kations die des anderen zunimmt, so bewirkt die letztere Zunahme, daß die Steighöhe des Ions bei gleichbleibender Konzentration mit zunimmt. Für das Kupfer ist diese Steigerung eine relativ sehr geringe, für das Eisen dagegen eine recht beträchtliche.

Ferrosalze steigen, für sich gelöst, höher auf als äquivalente Kupfersalze. Um festzustellen, ob diese Tatsache mit den oben erwähnten Erscheinungen im Zusammenhang steht, wurden noch Mischungen von

Kupfer- und von Kobaltsulfat untersucht, welches letzteres Salz gleichfalls höher steigt als der Kupfervitriol. Für den Nachweis beider Metallsalze in einem und demselben Streifen zeigten sich die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff, mit Ferrocyan- und mit Ferricyankalium anwendbar. Erstere färbt die Kupferzone braun, die Kobaltzone schwarz. Bei Ferrocyankalium sind die Färbungen rot und lichtbraun, bei Ferricyankalium rötlichbraun und braun. Die Färbungen mit Ferricyankalium sind relativ schwer zu unterscheiden.



	1	2	3	4	5	9	
{ $\text{CoSO}_4$ .....	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{4}{100}$	$\frac{9}{100}$	0	$\frac{4}{100}$
{ $\text{CuSO}_4$ .....	$\frac{1}{100}$	$\frac{4}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$	0
$\text{H}_2\text{S}$ { schwarz (Co) .....	61	78	92	79	92	—	92
{ braun (Cu) .....	37	65	83	39	46	77	—
Ferro- { bräunlich (Co) ..	60	—	—	78	87	—	88
cyankalium { rot (Cu) .....	37	65	83	39	40	78	—

Die Versuche 1, 4 und 5 zeigen, daß der Kupferanstieg, ähnlich wie es für die Beimischung von Eisen gilt, durch eine Beimischung von Kobalt dann erst merklich erhöht wird, wenn diese Beimischung beträchtlich ist, daß dagegen (Versuch 1, 2 und 3) der Anstieg des Kobalts durch Beimischungen des Kupfers ganz beträchtlich ausgedehnt wird, also auch so, wie es für Eisen und Kupfer gefunden worden ist.

Die Ferrocyanfärbung der Kupferzone war auch bei gemischten Lösungen ungefähr ebenso lebhaft gefärbt, als wenn reines Kupfersalz mit Ferrocyankalium reagiert. Ein Streifen von Versuch 2 (Reaktion mit  $\text{SH}_2$ ) wurde bei 40 mm und bei Null zerschnitten und dieser Streifen verascht, wiederholt mit Königswasser digeriert und eingedampft, nach Zusatz von HCl mit  $\text{SH}_2$  das Kupfer ausgefällt und dem Filtrat Schwefelammonium zugefügt. Der letzte Niederschlag war recht beträchtlich. Beide gaben die charakteristischen Reaktionen. Es findet also nicht totale Verdrängung statt, wie ja von vornherein wahrscheinlich war.

Schwefelwasserstoff färbt auch hier das Kupfer braun, Nickel schwarz. Eine ammoniakalische Bromlösung färbt die Kupferzone blau, die Nickelzone schwarz, doch ist letztere Reaktion unsicher und wenig empfindlich.

#### $\text{CuSO}_4$ und $\text{NiSO}_4$ .

	1	2	3	4	5
{ $\text{CuSO}_4$ .....	$\frac{1}{100}$	$\frac{4}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$
{ $\text{NiSO}_4$ .....	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{4}{100}$	$\frac{9}{100}$
$\text{SH}_2$ { braun (Cu) .....	27	65	80	38	41
{ schwarz (Ni) .....	28—50	65—76	80—85	38—73	41—85

Im wesentlichen ist der gegenseitige Einfluß von Kupfer- und Nickelsulfat ganz so wie beim Kupfer- und Kobalt-, beziehlich Eisensulfat.

Man kann also vorläufig annehmen, daß ein leicht adsorbierbares Salz von einem schwer adsorbierbaren in seiner Adsorptionsfähigkeit weniger gehindert wird als umgekehrt.

### Komplexe Salze.

Im vorstehenden ist schon das Cupriammoniumsulfat besprochen worden, bei welchem das komplexe Kupferammoniumion andere Steighöhen hat wie das Kupferion in den gewöhnlichen Cupriverbindungen. Es wurden auch das Ferrikaliumoxalat und -malonat beschrieben, bei denen aber Vergleiche mit den am meisten nahestehenden Salzen infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht durchzuführen waren. Diese sind dafür beim Chromihexaminnitrat möglich gewesen, bei welchem sich gezeigt hat, daß sein Chromion dieselben Steighöhen hat wie das der gewöhnlichen Chromisalze.

Bei den meisten Metallen, die neben einfachen auch komplexe Salze bilden, sind ähnliche Vergleiche aber deshalb wieder nicht möglich, weil, wie beim Kobalt, beständige wasserlösliche Salze, die für solche Steigversuche sich eignen würden, entweder nur einfache Salze mit dem minderwertigen oder andererseits nur komplexe Salze mit dem höherwertigen Metall sind. Es ist deshalb der Nachweis, ob Komplexbildung bei einem Metall von bestimmter Wertigkeit einen Einfluß auf die Steighöhe übt, im allgemeinen kaum zu ziehen.

Deshalb haben wir uns begnügt, verschiedene komplexe Salze zu untersuchen und festzustellen, ob, wie bei Kobalthexamin, Pentaminsalzen etc., Veränderungen in der Ionisierbarkeit der Chloratome sich auch im Steigvermögen nachweisen lassen.

Bei solchen komplexen Salzen ist das Äquivalentgewicht in verschiedener Art aufzufassen und zu berechnen. Um diese Unsicherheit zu umgehen, haben wir in allen Fällen lediglich die Wertigkeit des Metalls als ausschlaggebend angenommen und das Äquivalent aller komplexen Kobaltsalze auf  $\frac{\text{Co}}{3}$ , das der Platinsalze auf  $\frac{\text{Pt}}{2}$  bezogen. Wenn bemerkenswerte Unterschiede in der Steighöhe bestehen, müßten sie sich ja auch bei jenen

Konzentrationen zeigen, welche nach dem erwähnten Modus sich berechnen.

Komplexe Kobaltsalze. Die Verbindungen sind von uns sämtlich dargestellt und gereinigt worden. Das Hexaminchlorid nach Jörgensen (Gmelin-Craut, V, 1, 316, Nr. 28), das Pentaminchlorid nach Jörensens (ebenda, V, 1, 370), das Tetraminchlorosalz (V, 1, 418, 8), das Tetraminaquosalz (ebenda, V, 1, 378, 4), das Erdmann'sche Salz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (ebenda, 471), das Natriumkobaltnitrit  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$  (ebenda, 533, d 2).

Das Aquopentaminsulfat verdanken wir der Freundlichkeit von Prof. G. Vortmann, dem an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

Die Salze wurden möglichst fein gepulvert und durch Schütteln mit Wasser tunlichst rasch in Lösung gebracht. Wegen der geringen Löslichkeit der Hexaminsalze, das nur ein  $N/_{25}$  Lösung gestattet, wurden auch von den anderen Salzen die  $N/_{25}$  Lösungen als höchst konzentrierte verwendet.

Der Aufstieg erfolgte in weißem und in Azolitminpapier.

Für den Nachweis des Kobalts wurde in Schwefelammoniumlösung getaucht. Die Konzentration ist, wie erwähnt, für  $\frac{\text{Co}}{3} = N$  berechnet mit einer Ausnahme beim Pentaminsalz, bei welchem neben dieser auch noch die Konzentration für  $\frac{\text{Co}}{2}$  unter-

sucht wurde. Das Tetraminchlorosalz wurde einmal nach möglichst rascher Herstellung der Lösungen untersucht, das zweite Mal, nachdem diese 30 Minuten gestanden waren und der Farbumschlag in Rot sich nicht mehr änderte. Der Farbumschlag trat aber zum Teil auch in den sofort untersuchten Lösungen auf. Die Zahlen geben die Höhe der durch Schwefelammonium hervorgerufenen braunen Zone an.

	$N/_{25}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$
Hexaminchlorid .....	68, 66	52, 52	35, 52	20, 19	15, 11
Pentaminchlorid .....	67, 66	53, 54	32, 32	17, 17	15, 13
Tetraminchloro sofort .....	72, 68	60, 50	40, 32	20, 20	13, 12
»    nach 30 Minuten ..	67	50	35	20	10
Tetraminaquo .....	69, 64	54, 50	35, 30	20, 19	15, 11
Aquopentaminsulfat .....	74, 71	56, 55	44, 35	27, 21	16, 14



	$N/_{25}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$
Erdmann'sches Salz .....	95, 95	95, 95	95, 95	95, 95	95, 95
Natriumkobaltnitrit .....	68	55	32	17	12
Pentaminchlorid $\frac{\text{Co}}{2}$ .....	—	60	45	27	17

Das Hexamin-, das Pentamin- und das Tetraminaquosalz sowie das Erdmann'sche Salz wurden auch in Azoltiminpapier untersucht.

Das letztere Salz färbte in  $1/_{20}$  und  $1/_{50}$  Lösung schwach gelblich, in den verdünntesten aber nur wahrnehmbar blau, indem gleichzeitig das eintauchende Ende schwach rot gefärbt wurde. Bei den Lösungen  $1/_{25}$  und  $1/_{50}$  war ober der gelben Zone (nicht eingeklammert) eine schmale rote Zone zu sehen, bei der  $1/_{100}$  ober der bläulichen (eingeklammert) eine schmale gelbe, bei der verdünntesten sah man weder Gelb noch Rot.

Die anderen Salze zeigten in der Strecke des Aufstieges eine untere Rot- und eine obere Blaufärbung. Die für diese Salze in der Tabelle angegebenen nicht eingeklammerten Zahlen bedeuten für einen Gesamtaufstieg von 100 mm die Höhe der blauen Zone, die rund eingeklammerten Zahlen die der Rotfärbung, die eckig eingeklammerten Zahlen die Höhe der Braunfärbung beim Durchziehen durch Schwefelammonium.

	$N/_{25}$			$N/_{50}$			$N/_{100}$			$N/_{200}$		
Hexamin .....	60	(0)	[66]	47	(0)	[49]	35	(0)	[32]	20	(0)	[19]
Pentamin .....	61	(7)	[66]	45	(5)	[52]	27	(5)	[34]	20	(0)	[20]
Tetraminaquo ....	100	(62)	[70]	100	(55)	[50]	100	(20)	[29]	100	(11)	[20]
Erdmann .....	95		[95]	95		[95]	88		[95]			[95]

	$N/_{400}$		
Hexamin .....	12	(0)	[12]
Pentamin .....	10	(0)	[13]
Tetraminaquo ....	100	(6)	[9]
Erdmann .....	—	—	—

Sehr auffallend ist auch die Intensität der Blaufärbung. Diese ist beim Hexaminsalz ungefähr derjenigen gleich, die Ammoniakgas hervorrufen würde, beim Pentaminsalz schwächer, noch schwächer beim Tetraminsalz, beim Erdmann'schen Salz kaum zu sehen.



Tränkt man mit den Lösungen neutrales Azolitminpapier, so bleibt dieses im ersten Augenblick neutral, beim Liegen treten aber allmählich die beim Aufsteigen beobachteten Blaufärbungen mit den erwähnten Unterschieden ein. Das läßt darauf schließen, daß die Farbenmischungen infolge von Zersetzungen der Salze auftreten, die durch das Papier beschleunigt werden und beim Steigen rascher eintreten, als wenn das Papier getränkt ist. Daß diese Zersetzungen sich um so mehr bemerkbar machen, je mehr  $\text{NH}_3$  in den komplexen Salzen vorhanden ist, geht aus der Tabelle ohne weiteres hervor.

Die hier zweifellos noch mehr wie sonst verwickelten Verhältnisse erfordern genauere Untersuchung, ehe sie einigermaßen erklärt werden können. Aber eines kann doch schon besonders hervorgehoben werden.

Die vier untersuchten Kobaltiake zeigen unter sich und mit dem Natriumkobaltnitrit, was die Steighöhen des Kobalts betrifft, große Ähnlichkeit.

Dagegen fällt das Erdmann'sche Salz vollständig heraus. Bei den erstgenannten sieht man mit steigender Verdünnung eine Abnahme der Steighöhe, beim Erdmann'schen Salz tritt diese nicht ein; das Erdmann'sche Salz steigt bei allen Konzentrationen fast so hoch wie Wasser, wie es für verschiedene Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden konstatiert worden ist.

Auch dieses ließe sich noch erklären. Aber nicht erklärbar ist dann der Umstand, daß das Natriumkobaltnitrit den anderen Kobaltiaken und nicht, wie eher zu erwarten wäre, dem Erdmann'schen Salz analog sich verhält.

### Platinverbindungen.

Kaliumplatinchlorid. Aus heißem Wasser umkrystallisiert.  $0.9716 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/25 \left( \frac{\text{Pt}}{4} \right)$ . Aufstieg im weißen Papier. Eine Trennung der gelben Salzlösung vom Wasser ist nicht zu beobachten. Das Salz steigt gleichmäßig mit dem Wasser bis hinauf. Reaktion mit  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ . Braungelb.

	$N/25$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
$S(NH_4)$ -Reaktion (braungelb).....	100	100	100	100
Stärkere Färbung .....	95—100			
Graufärbung .....	29	20	12	4

Im unteren Teil ist eine Graufärbung wahrzunehmen, welche ungefähr jener ähnelt, die das Papier, nur in viel geringerem Grade, für sich mit  $S(NH_4)_2$  gibt und die vermutlich von Eisenspuren herrührt. Wahrscheinlich rührt die Graufärbung daher, daß das Kaliumplatinchlorid Spuren von Eisen enthält.

Ammoniumplatinchlorid. Umkrystallisiert, 0.4436 g in  $100\text{ cm}^3 = N/50 \left( \frac{Pt}{4} \right)$ .

	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Papier weiß { $S(NH_4)$ -Reaktion (bräunlich)....	100	100	100
{ Stärkere Färbung .....	95—100		
{ Graufärbung .....	12, 20	4, 13	3, 8
Azolitmin, Rotfärbung .....	28	22	16

Bei beiden Salzen ist, wie bei so vielen Alkalisalzen, im obersten Teil eine Konzentrationserhöhung zu bemerken.

Chloroplatinwasserstoffsäure. Die Konzentration wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Die Normalität war auf  $\frac{Pt}{2}$  berechnet. Bei der Reaktion mit  $S(NH_4)$  müssen ziemlich konzentrierte Lösungen genommen werden. Man sieht bei diesen dann deutlich eine untere, ziemlich dunkelbraune Zone, oberhalb dieser, deutlich abgegrenzt, eine sehr schwach braune, die wie bei dem Kalium- und  $NH_4$ -Salz bis 100 reicht. Bei den  $N/50$  und  $N/100$  Lösungen sieht man gegen 100 wieder eine dunklere Färbung. Mit sehr verdünntem Schwefelammonium kommt die dunklere Zone nicht zum Vorschein und ist der Streifen dann der ganzen Länge nach lichtbraun.

	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Weiß, $(SNH_4)$ , dunkel .....	76	45	24
	76	45	24
Azolitmin { Rotfärbung .....	81	44	26
{ $S(NH_4)$ , dunkel .....	77	40	24

Nach der Rotfärbung des Azolitmins verhält sich die Chloroplatinwasserstoffsäure wie andere starke Säuren. Daß diese rote Zone ebenso hoch ist wie die  $S(NH_4)_2$ -Zone, ist ein nicht uninteressanter neuer Beweis für die komplexe Natur der Säure. Die obere, lichtere Zone und der ganz oben wahrnehmbare dunklere Strich ist wieder darauf zurückzuführen, daß aus der Asche des Papiers Chloroplatinate entstanden sind, die fast nicht adsorbiert werden und ähnlich wie andere Salze der Alkalien und alkalischen Erden mit dem Wasser bis hinauf wandern.

Platintetrachlorid  $PtCl_4 + 5H_2O$ . Normalität wieder für  $\frac{Pt}{2}$ .

		$N/5$	$N/25$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier	Rotfärbung .....	87	65	43	36
	$S(NH_4)_2$ , braun .....	76	45	30	20 (undeutlich)

Die Rotfärbung ist wie bei der  $N/100$  kleiner als bei der Chloroplatinwasserstoffsäure, bei der  $N/50$  aber gleich groß, die Platinhöhen aber merklich kleiner.

Platinammoniumsalze. Reiset's Chlorid  $Pt(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$ ,  $1.579 g$  in  $cm^3 = N/10 \left( \frac{Pt}{2} \right)$ .

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$	$N/400$	$N/500$
Weiß, $S(NH_4)$ .....	85	70	56	44	28	18	14	12

Während des Aufstieges sieht man im Papier keine Färbung. Nach dem Durchziehen durch Schwefelammoniumlösung ist fast nichts zu sehen, erst nach 2 bis 5 Minuten zeigt sich die braune Färbung bis zu den oben angegebenen Grenzen. Oberhalb der Braunfärbung zeigt sich eine sehr schwache blattgrüne Färbung, die in Blaugrün übergeht. Das eintauchende Ende wird dunkler braun gefärbt, bei Null sieht man einen noch intensiveren braunen wagrechten Strich. Azolitminpapier wird im unteren Teil undeutlich gebläut.

Platindiammoniumchlorid  $Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2H_2O$ ,  $2.1135 g$  in  $500 cm^3 = N/50 \left( \frac{Pt}{2} \right)$ .

	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$	$N/_{400}$
$S(NH_4)$ .....	55	40	25	18	13

Die Erscheinungen beim Tränken mit  $S(NH_4)_2$  sind ganz dieselben wie beim Platinsalz, doch treten die Farbenerscheinungen rascher ein.

Die Steighöhen des Platins sind bei beiden Salzen gleich.



# Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

## VI.

### Über die chemische Untersuchung der Actinium enthaltenden Rück- stände der Radiumgewinnung

(I. Teil)

von

**C. Auer v. Welsbach,**

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Von Seite der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften wurden mir die bei der Verarbeitung von 10 Tonnen Uranpecherzrückständen gewonnenen »Hydrate«<sup>1</sup> zur chemischen Untersuchung und Verarbeitung übergeben mit der besonderen Weisung, die chemische Natur der darin enthaltenen radioaktiven Körper festzustellen und diese selbst womöglich zu isolieren.

Nach den Mitteilungen Direktor L. Haitinger's, der die Verarbeitung der Uranpecherzrückstände auf Radium leitete, war dieses Produkt durch Fällung der salzsauren Auszüge (Debierne-Verfahren) mit Ammoniak erhalten worden. Es bildete eine braune, ziemlich konsistente Masse, deren Wassergehalt ungefähr 78% betrug. Sie war schwach radioaktiv. Gesamtgewicht zirka 1800 kg.

Der qualitativen Prüfung zufolge bestand sie vorwiegend aus Eisen, Tonerde, Kalk, seltenen Erden, Wismut, Uran und

<sup>1</sup> Siehe Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. I. Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen von Ludwig Haitinger und Karl Ulrich. Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVII, Abt. IIa, 1908.

Kieselsäure. Daneben fanden sich noch viele andere Körper, von denen einige in der Natur nur sehr selten vorzukommen pflegen.

Die Verarbeitung erfolgte nach zwei verschiedenen, zueinander in einer gewissen Gegensätzlichkeit stehenden Verfahren. Das eine, das ich »Sulfatverfahren« nennen will, war sehr kompliziert, dafür aber ganz geeignet, die überaus verwickelten chemischen Verhältnisse in sicherer Weise aufzuklären, und bot überdies die Möglichkeit, die radioaktiven Körper zum Teil ohne Anwendung von Glühprozessen darzustellen. Nach diesem Verfahren wurde indes nur eine geringe Menge, etwa 120 kg, verarbeitet. Das andere Verfahren, »Oxalatverfahren«, wurde auf Grund der Ergebnisse des ersten Verfahrens ausgebildet. Es war viel einfacher als das erstere. Nach diesem Verfahren wurde in einigen Varianten die Hauptmenge partienweise verarbeitet.

Diese Verfahren lieferten, wie das in der Natur der Sache lag, zahlreiche Produkte, die für sich wieder zum Ausgangspunkt besonderer chemischer Untersuchungen gemacht werden mußten. Dadurch wurden diese Arbeiten, die ich nun seit mehr als zwei Jahren leite, außerordentlich umfangreich. Obzwar sie derzeit nach keiner Richtung hin als abgeschlossen zu betrachten sind, halte ich es dennoch für empfehlenswert, über sie einiges schon jetzt mitzuteilen.

Die wichtigsten Ergebnisse habe ich im folgenden kurz zusammengefaßt.

Die »Hydrate« enthielten, vom Polonium ( $Rd F$ ) abgesehen, das übrigens seiner Begleitelemente wegen chemisch von hohem Interesse ist, hauptsächlich zwei primär radioaktive Körper: das Jonium und das Actinium. Ersteres scheint homogen, letzteres dagegen komplex zu sein.

Das Jonium folgt, wie bekannt, allen Reaktionen des Thoriums, während das Actinium sich zwischen Lanthan und Calcium etwa stellt.

Dies gilt selbstverständlich nur für die Primärsubstanz. Die hochradioaktiven Spaltprodukte des Actiniums, die zum Teil nur kurzlebig sind, reihen sich zumeist enge an das Calcium an, ohne jedoch schwerlösliche Sulfate zu geben.

Die joniumreichsten reinen Thorsalze, die ich bisher dargestellt habe, enthielten nach den Bestimmungen von Prof. St. Meyer und R. v. Schweidler zirka  $2\frac{1}{2}\text{‰}$  Jonium.

Über den Gehalt der Actiniumpräparate liegen bisnun keine abgeschlossenen Bestimmungen vor.

Kurz erwähnen will ich ferner, daß viele Beobachtungen dafür sprechen, daß das Jonium andere ihm chemisch nahestehende Körper bei längerem Kontakt zu radioaktiven Emissionen anzuregen vermag. Es ist wahrscheinlich, daß hierdurch eine Erschütterung des elementaren Bestandes der erregten Körper und damit auch eine Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften eintritt.

Im Laufe dieser Untersuchungen habe ich auch Erscheinungen radioaktiver Art beobachtet, die mir mit den heute herrschenden Theorien nicht recht im Einklange zu stehen scheinen.

Ich habe sie in der folgenden Schilderung einfach registriert. Vielleicht bilden manche von ihnen wichtige Fingerzeige für die weitere Erforschung des so geheimnisvollen Gebietes der Radioaktivität.

Die relative Stärke der radioaktiven Strahlung wurde fast durchwegs mit dem Elektroskop gemessen. Die Sammelplatten meiner Apparate bestanden aus Platin und waren abnehmbar, so daß sie stets leicht gereinigt, beziehungsweise ausgeglüht werden konnten. Die Isolation wurde mittels Bernstein bewirkt.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich der Kürze halber bezeichnet mit:

i. a. = inaktiv.	
f. i. a. = fast inaktiv	= Radioaktivität d. $\text{Ur}_3\text{O}_8$ = 1 Ur. E.
s. w. r. = sehr wenig radioaktiv	= 1— 10 Ur. E.
w. r. = wenig radioaktiv	= 10— 20 » »
r. = radioaktiv	= 20— 50 » »
st. r. = stark radioaktiv	= 50— 100 » »
s. st. r. = sehr stark radioaktiv	= 100— 1.000 » »
h. r. = hoch radioaktiv	= 1.000—10.000 » »
e. r. = enorm radioaktiv	= über 10.000 » »
Sp. pfg. = Spektralprüfung.	



Zur Vergleichung hochradioaktiver Fraktionen bediente ich mich einer Art »radioaktiven« Wage, die ich weiter unten beschreiben werde.

Manche der dargestellten Fraktionen dürften neue Elemente enthalten. Solche Fraktionen habe ich durch ein beigefügtes E? kenntlich gemacht.

Die Schilderung der Trennungsv erfahren ist unter Hinweglassung vieler Einzelheiten in gedrängter Kürze gehalten. Auch habe ich viele, vom allgemein chemischen Standpunkt aus interessante Versuche und Beobachtungen, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören, in diese Arbeit nicht aufgenommen.

## Die Trennungsv erfahren.

### I. Das Sulfatv erfahren.

Das Rohmaterial wurde mit Wasser zu einem gleichmäßigen dicken Brei angerührt. In diesen wurde dann unter stetigem Rühren ziemlich rasch so viel konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, daß nach beendeter Reaktion, die unter lebhafter Wärmeentwicklung erfolgte, eine ziemlich stark saure Mischung resultierte. Sie wurde einige Tage klären gelassen. Der lichtgelb gefärbte Niederschlag, hauptsächlich aus Gips, basischem Wismutsulfat, Bleisulfat und seltenen Erdsulfaten bestehend, wurde abgesaugt und gewaschen: Niederschlag I.

Aus der gelbbraunen Lösung krystallisierte bei längerem Stehen eine kleine Menge unreinen Alauns aus. Bei der Behandlung dieses mit Wasser bildete sich ein in Wasser unlöslicher, aus Wismut, Kalk und seltenen Erden bestehender Niederschlag: Niederschlag II und eine Lösung. Sie wurde mit der Hauptmenge wieder vereinigt. Aus dieser wurde durch dreimaliges fraktionsweises Abstumpfen der freien Schwefelsäure mit verdünntem Ammoniak zunächst das Wismut als basisches Salz gefällt. Es wurde abgesaugt und gewaschen. Die erste Fällung war blaßgelb, die letzte tiefgelb: Wismutfällung I bis III. Alle bisher erhaltenen Niederschläge erwiesen sich als s. w. r.

Die Mutterlauge der Wismutfällungen wurde nun am Wasserbad eingengt. Aus der erkalteten Lösung krystallisierten



in ziemlich reichlicher Menge mehr oder weniger reine Eisen-Aluminium-Alaune aus. Diese Ausscheidungen waren alle i. a. Nach wiederholtem Einengen der reichlich Ammonsulfat enthaltenden Lösung begann eine Krystallausscheidung in der Hitze. Sobald diese zu Ende war, wurde die Lösung heiß abgegossen, die Krystallaggregate mit wenig heißem Wasser rasch gewaschen. Die Krystalle waren mehr oder weniger gelb gefärbt, zeigten aber deutlich das Absorptionsspektrum von Neodym und Praseodym; sie bestanden im wesentlichen aus den Ammondoppelsulfaten der Cermetalle. Da ich beabsichtigte, die reinen Erdsalze ohne Anwendung von Glühprozessen, also gewissermaßen auf kaltem Wege darzustellen, so ließ ich die Rohkrystalle aus einer reichlich freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung mehrmals umkrystallisieren: Sulfate I, r. Durch Eindampfen der Lauge von Sulfat I wurde noch eine geringe Menge mehr oder weniger reiner Erdsulfate von annähernd gleicher Radioaktivität gewonnen.

Die beim Erhitzen kein Erdammonsulfat mehr abgebende eisenreiche Lauge wurde zur Hauptmenge zurückgegeben, während die erdreichen Laugen mit Oxalsäure gefällt wurden. Die schön rosafarbenen Oxalate gaben, geröstet, dunkelbraune Oxyde: Oxyd I, r. Durch allmähliches Abstumpfen der freien Schwefelsäure und teilweises Abstumpfen der Oxalsäure entstanden stark radioaktive Nachfällungen, unter denen die letzte, die bereits ziemlich eisenhaltig war, am stärksten radioaktiv war. Die Radioaktivität dieser Niederschläge, namentlich des letzteren, steigerte sich im Laufe einiger Wochen in ziemlich beträchtlichem Maße und blieb von da an anscheinend konstant. Nach weiterem wiederholten Einengen der Hauptmutterlauge schieden sich in der Kälte blaßgrün gefärbte, den Voltaïten ähnliche, Kupfer und Zink enthaltende Doppelsalze aus. Sie waren sämtlich i. a. Aus der allmählich dickflüssig gewordenen Lauge gelang es schließlich nur mehr schwer, halbwegs reine Krystalle zu erhalten, trotzdem sie noch viel Ferrisulfat enthielt. Ich verdünnte nun die reichlich freie Schwefelsäure enthaltende Lauge, brachte sie in geräumige Tonwannen, in die kulissenartig Eisenbleche eingehängt waren. Die elektro-negativeren Bestandteile der Lauge, wie Wismut, Kupfer u. dgl.,

schieden sich hierdurch am Eisen als Metallschwamm aus, während die von höheren Oxydstufen sich ableitenden Salze, wie Ferri- und Uranylsulfat, allmählich in Oxydulsalze sich verwandelten. Ein Teil der freien Schwefelsäure wurde unter Bildung von Eisenvitriol gebunden. Diese Entsäuerung der Lösung bewirkte ein Ausfallen eines graugrünen, im wesentlichen aus Uran, Titan und Kieselsäure bestehenden Körpers: Uranniederschlag I, w. r.

Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung wieder eingedampft. Sie schied zunächst in mehreren Fraktionen fast reines Mohr'sches Salz ab. Alle diese Fraktionen waren i. a. und wurden zurückgestellt. Als sich später nach wiederholtem Eindampfen neben Mohr'schem Salz auch Uranoammonsulfat auszuscheiden begann, ließ ich die Laugen abstellen. Sie waren tief smaragdgrün gefärbt. Nun begann ein vom analytischen Standpunkte nicht uninteressanter Trennungsprozeß: eine Fraktionierung durch hydratische Fällung. Die Lauge enthielt ziemlich viel freie Schwefelsäure. Beim Zugeben von etwas Ammoniak (1:10) entstand zunächst eine Fällung, die sich beim Rühren alsbald wieder löste; bei weiterem Zusatze von Ammoniak verlangsamte sich der Lösungsprozeß mehr und mehr, bis schließlich eine bleibende Fällung eintrat. Dieses flockige, dunkelmißfarbene Hydrat reagierte nun überaus schnell auf einige in der Lösung enthaltene Körper und verwandelte sich hierdurch in einen graugrünen, leicht absetzbaren Niederschlag, der im wesentlichen aus Uran, Titan und Kieselsäure bestand, somit eine ähnliche Zusammensetzung wie Uranniederschlag I zeigte. Es war s. w. r. Da sich dieser Niederschlag nur schwer vollends auswaschen ließ, wurde er abermals in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die stark saure Lösung wieder mit Ammoniak gefällt: Uranniederschlag II.

Durch dieses Verfahren gelang es, der Lauge eine Reihe sonst nur schwierig zu trennender Bestandteile fast quantitativ zu entziehen.

Beim weiteren Eindampfen der Laugen schied sich zuvörderst wieder Mohr'sches Salz ab. Dann folgte eine Ausscheidung in der Hitze: Es waren wieder kupferhaltige Doppelammonsulfate der Metalle der Cergruppe. Daran schlossen sich

fünf Fraktionen, die in der Kälte auskrystallisiert waren. Sie bestanden vorwiegend aus Ammonsulfat, enthielten jedoch auch Gips und Ytterammonsulfat.

Alle diese Fraktionen wurden in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und neuerdings, und zwar jede für sich fraktioniert. Die hauptsächlich Eisen enthaltenden Fraktionen wurden abgestellt, die Endlaugen mit der Hauptlauge vereinigt. Die Kalk und Yttererden enthaltenden Fraktionen wurden mit Wasser behandelt, der unlöslich gebliebene Gips abgeschieden, die Lösung mit Ammoniak gefällt und durch einen  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom oxydiert.

Diese Hydrate waren sämtlich nur s. w. r.

Der Glührückstand der Mutterlauge bestand vorwiegend aus Alkalien.

#### Die Verarbeitung der Niederschläge.

Niederschlag I. Da, wie verschiedene Proben zeigten, selbst starke Säuren die in diesem Niederschlag enthaltenen Anteile von Wismut und seltenen Erden nicht vollständig zu extrahieren vermochten, wurde er mit Ammoncarbonat unter reichlicher Zugabe von Ammoniak in der Wärme zersetzt. Die gebildeten Carbonate wurden abfiltriert und gewaschen. Die vorzugsweise von organischen Körpern rotbraun gefärbte Lauge enthielt Silber, etwas Wismut und Blei. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure in geringem Überschusse behandelt; die seltenen Erden und der größte Teil des Calciums und des Bleis gingen in Lösung, während ein aus Sulfaten der Erdalkalien, Blei und basischen Wismutsalzen bestehender, völlig weißer Niederschlag sich abschied. Dieser wurde mit Ammoncarbonat und Ammoniak behandelt, gut gewaschen und mit Salpetersäure im Überschusse zersetzt. Es bildete sich neuerdings ein Niederschlag, der aber nun fast nur aus den Sulfaten der Erdalkalien und etwas Blei bestand. Er besaß ein ziemlich beträchtliche Radioaktivität, die sich im Laufe einiger Wochen noch erheblich steigerte. Sie rührte wohl von einem kleinen Gehalt an Radium her. Die vorwiegend Wismut und Kalk enthaltende Lösung wurde mit ein wenig Schwefelsäure zersetzt und einige Tage stehen gelassen. Die erstgewonnene, die



seltene Erden enthaltende Nitratlösung wurde mit Ammoniak ausgefällt. Die zweite wurde, damit Wismut als basisches Salz sich abscheide, vorerst nur mit so viel Ammoniak versetzt, als nötig war, um den größten Teil der freien Säure zu binden. Das gefällte Wismutsalz wurde gesammelt und gewaschen; hernach wurde auch die Lauge dieser Fällung, die bereits viel Ammonnitrat enthielt, mit Ammoniak gefällt. Lauge: »Mutterlauge I«.

Die Wismutsalze sowohl wie auch die Erdhydrate wurden in Salzsäure gelöst, diese Lösungen bis nahe zur öligen Konsistenz eingedampft. Aus beiden schied sich fast reines Chlorblei aus, das auffallenderweise nahezu i. a. war. Die Erdchloridlösung wurde, um sie von Erdalkalien u. dgl. möglichst vollständig zu befreien, nochmals mit Ammoniak gefällt und gut gewaschen. Die von Eisen und Cer bräunlich gefärbten Hydrate wurden in Salpetersäure gelöst, die Cerisalze reduziert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Reoxydation der Eisensalze wurden die Erden mit Oxalsäure gefällt. Die geglühten Oxalate waren von brauner Färbung und st. r.: Oxyde I.

Bei schrittweisem Neutralisieren der eisenhaltigen Fällungen schieden sich mehrere radioaktive Nachfällungen aus, von denen die eisenhaltigen wieder die aktivsten waren. Alle diese Fällungen zeigten, wie die bereits oben erwähnten, in ausgesprochener Weise die Erscheinung des Reifens. Ihre Menge belief sich auf etwa 10 g. Nach mehrwöchigem Liegen entwickelte sich aus ihnen in reichlicher Weise Emanation, die die Sidotblendeschirme auf weithin in lebhaftes Leuchten versetzte. Nicht unerwähnt bleibe, daß die späteren, noch eisenreicheren Fällungen sowie auch die feuerbeständigen Residuen der gänzlich gefällten Lauge sich nahezu als inaktiv erwiesen.

Ich unterwarf diese radioaktiven Fällungen ihres merkwürdigen Verhaltens halber einer näheren Untersuchung. Die spektroskopische Prüfung ergab, daß Cer und Lanthan deren Hauptbestandteile waren.

Zunächst digerierte ich diese Fällungen, um die basischen Eisensalze völlig zu entfernen, mit Oxalsäurelösung in der Hitze. Die Oxalate blieben als weißes Pulver zurück. Anfänglich besaßen sie nur eine geringe Radioaktivität; aber schon nach wenigen Stunden wurden sie aktiver und zeigten



nach 24 Stunden etwa, und zwar in beträchtlich erhöhtem Maße, alle oben geschilderten Erscheinungen. Beim Behandeln dieser Oxalate mit kochender konzentrierter Ammonoxalatlösung ging nur wenig in Lösung. Als ich diese Lösung mit der früher gebildeten Ferrioxalatlauge mischte und sie neutralisierte, fiel eine kleine Menge eines stark radioaktiven Körpers nieder. Die in der konzentrierten Ferriammonoxalatlösung enthaltenen Körper waren inaktiv. Da sowohl nach der Darstellung als auch nach dem spektroskopischen Befunde die vorliegenden Oxalate zu den in Säuren verhältnismäßig leicht löslichen zählten, habe ich sie in verdünnter Salpetersäure in der Hitze gelöst und ließ nun die Lösung krystallisieren. Es schied sich zunächst ein etwas Kieselsäure enthaltendes Oxalat ab, f. i. a. Es bestand im wesentlichen aus Cer und enthielt weniger Lanthan, als das Ausgangsprodukt enthalten hatte. Ich schloß dieses Präparat in ein Glasrohr ein. Es begann nach etwa zwei Wochen im Dunkeln zu leuchten. An das Auge gehalten, ließ sich selbst in dem nicht völlig verdunkelten Raume eine stark flimmernde Lichterscheinung wahrnehmen; mit der Lupe betrachtet, zeigte sich ein überaus lebhaftes Szintillieren. Das aus der salpetersauren Lösung durch Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak und ein wenig Oxalsäure gefällte Oxalat bestand der Hauptsache nach aus cerhaltigem Lanthan. Es war bei weitem radioaktiver als die erste Fällung. Auch dieses Salz begann, wenn auch mit etwas geringerer Stärke als das andere, nach längerer Zeit im Dunkeln zu leuchten, szintillierte jedoch nicht. Mutterlauge I i. a. wurde in einem größeren Glasballon, lose verschlossen, sich selbst überlassen. Nach zehn Monaten war ein brauner Niederschlag in reichlicher Menge ausgefallen, r.

Mit verdünnter Salpetersäure am Wasserbade längere Zeit digeriert: Rückstand w. r. Lauge dekantiert, mit Ammoniak gefällt: manganhaltiges Hydrat st. r. Mit stark verdünnter kalter Salpetersäure behandelt: brauner Rückstand und gelbe Lösung; diese, mit saurem Ammonoxalat versetzt, gab eine fast weiße Fällung, s. st. r. Sp. pfg.: La und wenig Ca. Geglüht: gelbes Oxyd, annähernd von gleicher Radioaktivität wie das Oxalat. Die Radioaktivität des Oxalates stieg stetig an. Nach vier Monaten

waren die Gläser violett gefärbt. Probe zur Prüfung abgegeben an die Radium-Kommission. Laut Mitteilung Prof. E. Meyer's: »Sehr starkes Actiniumpräparat mit allen Spaltprodukten des Actiniums«.

Der braune, manganhaltige Rückstand wurde geglüht, mit konzentrierter Salpetersäure gekocht. Ein Teil ging in Lösung. Gelb. Mit Oxalsäure und Ammoniak bis zur schwach basischen Reaktion versetzt: weiße Oxalatfällung. Die Mutterlauge hiervon, mit mehr Ammoniak versetzt, gab neben Ammonoxalat eine gelbrötliche Fällung, st. r.

Manganhaltiges Oxalat geglüht, manganhaltiger Rückstand, w. r. Lösung mit Ammoniak gefällt, mit verdünnter Salpetersäure wie oben behandelt, mit Oxalsäure gefällt: Oxalatfällung, wie oben. Die viel Ammonnitrat und Calciumnitrat haltigen Laugen ließen nach ein paar Tagen eine kleine Menge eines einheitlichen braunen Niederschlages fallen, der s. st. r. war und nach der Sp. pfg. aus Ca-La-Mn bestand, somit ein Manganit war.

Die Radioaktivität dieses Körpers stieg ununterbrochen an. Erst nach einem Jahre etwa erreichte sie ihre volle Stärke. Das Filterchen, auf dem ich den Niederschlag sammelte, war nach 10 Monaten an allen Stellen, wo das Salz das Papier berührte, gebräunt und dem Zerfallen nahe. Ich sammelte ihn in einem kleinen Glasröhrchen. Im Dunkeln fluoreszierte das Glas wie unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen mit hellem Lichte. Die Substanz hatte kein Eigenlicht. Sie entlud auf 30 cm Entfernung das geladene Elektroskop fast plötzlich; sie war demnach von außerordentlicher Stärke. Ich habe dieses Präparat zur weiteren Untersuchung Herrn Prof. F. Exner, dem Vorsitzenden der Radium-Kommission, übergeben.

Auch alle übrigen manganhaltigen Nachfällungen sowie die in Salpetersäure unlöslichen manganhaltigen Anteile erwiesen sich als dauernd und in hohem Maße radioaktiv. Ebenso verhielt sich der Glührückstand der basischen Ammonoxalatlauge. Sp. pfg.: Mn, Si. Sie alle enthielten in erheblicher Menge Actinium. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich Actinium bei Gegenwart von Ammonsalzen weder durch Ammonoxalat noch durch Ammoniak vollständig niederschlagen

läßt, daß es aber bei Gegenwart von Mangan aus basischen Lösungen als Manganit gefällt werden kann. Diese Feststellung war für die Gewinnung dieses Körpers von großer Wichtigkeit.

Bei Besprechung des Oxalatverfahrens werde ich Gelegenheit finden, darauf hinzuweisen, daß Produkte von ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften sehr leicht und in nicht unbeträchtlicher Menge aus manchen Fällungen gewonnen werden können, wenn die oben angegebenen Bedingungen streng eingehalten werden. An jener Stelle werde ich auch die weiteren Versuche besprechen, die erweisen sollen, daß die Radioaktivität dieser Produkte hervorruhenden Körper zwischen den Gruppen der Erdalkalien und der Ceriterden einzureihen sind. Niederschlag II wurde wie Niederschlag I behandelt und verhielt sich hierbei in ganz ähnlicher Weise. Die Fraktionen von II wurden deshalb mit den entsprechenden von I vereinigt.

---

Wismutfällung I wurde mit Ammoniak anhaltend digeriert, dann abgesaugt und gewaschen. Nach dieser Behandlung wog die Substanz in feuchtem Zustande zirka 2·5 kg. Etwa neun Zehntel hiervon wurden in der Kälte in konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden Sättigung gelöst, der Rest in Wasser aufgeschlämmt. Die von organischen Substanzen tiefbraun gefärbte, salzsaure Lösung wurde am Wasserbad erhitzt und dann von dem aufgeschlämmten Anteil unter Rühren so lange hinzugefügt, bis eine hellbraune Fällung entstand. Der unverbrauchte Teil des aufgeschlämmten Hydrates, in möglichst wenig Salzsäure heiß gelöst, wurde mit der Hauptlösung vereinigt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag von der Lösung durch Filtrieren getrennt, der Niederschlag erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Dieser Niederschlag, der größtenteils aus durch organische Körper braun gefärbter Kieselsäure bestand, wurde an der Luft getrocknet, dann in Wasser verteilt und mit verdünnter Salzsäure am Wasserbade bis zur völligen Lösung des Wismuts digeriert. Die vom Niederschlag abfiltrierte Wismutlösung wurde mit der erstgewonnenen vereinigt und die Lösung mehrere



Tage sich selbst überlassen. Es fiel daraus eine geringe Menge eines fein krystallinen Niederschlages, der im wesentlichen aus Gips bestand; i. a. Ein wenig der klaren Wismutlösung wurde mit Wasser verdünnt und in die von gefällttem basischen Chlorid milchige Emulsion reines Zink hinzugefügt und anhaltend geschüttelt. Nach beendigter Reduktion, wobei das Wismut als höchst fein verteiltes, metallisches Pulver sich abgeschieden hatte, wurde die überstehende Lösung mit Salzsäure angesäuert und Wismut von dem ungelöst gebliebenen Zink abgeschlämmt, das Wismutpulver mehrmals dekantiert, dann am Filter vollends von der Zinklösung befreit. In noch feuchtem Zustande wurde es dann in der Reibschale mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei leicht verrührt. Diese Wismutsuspension wurde mit Salzsäure ein wenig angesäuert und unmittelbar darauf in die Wismutlösung eingegossen. Durch öfteres Umschütteln wurde das metallische Wismut in der Lösung schwebend erhalten. Nach etwa 24 Stunden ließ ich die Lösung klären und goß sie von dem tiefschwarzen Niederschlag ab. Nun fügte ich etwas Salzsäure hinzu und filtrierte nach kurzer Digestion ab. Zur völligen Beseitigung der Chlorverbindungen wurde erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser gewaschen. Dieser Niederschlag war r. Ich verteilte ihn in Wasser und fügte unter Erhitzen so lange Salpetersäure hinzu, bis alle schwarzen Partikelchen gelöst waren. Es bildete sich hierbei eine orangefarbene Lösung und schwerer rostbrauner Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure nur sehr wenig löslich war. In ihm schien sich die ganze Radioaktivität des Ausgangsmaterials angesammelt zu haben. Nicht minder überraschend war es, daß dieser Körper, im Funkenspektrum geprüft, fast nur die Linien des Silbers zeigte.

Mit Kalilauge in der Hitze digeriert, verwandelte er sich fast augenblicklich in ein schwarzes, anscheinend aus Silberoxyd bestehendes Pulver. Die alkalische Mutterlauge verhielt sich ähnlich wie eine etwas selenigsaures Kalium enthaltende Lösung. E.? Doch war die Quantität der schließlich erhaltenen purpurroten Fällung so gering, daß sich aus dieser Probe allein nicht mit Sicherheit auf die Natur der säurebildenden Bestandteile des Silbersalzes hätte schließen lassen. Ein Teil des



durch die Einwirkung der Kalilauge entstandenen schwarzen Niederschlages wurde in Salpetersäure gelöst und mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung, die von gelbrötlicher Farbe war, trübte sich auf Zusatz von etwas Salzsäure und ließ nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag fallen, dessen Radioaktivität aber wider Erwarten ziemlich gering war, weit geringer als die des roten Salzes. Als ich dann die Lauge gelinde erwärmte, bildete sich eine schmutzig orangefarbene Fällung von hoher Aktivität: Polonium I.

Beim Abdampfen der schließlich gebliebenen Lauge bis zur völligen Trockne blieb eine minime Menge eines gelblichen Rückstandes, der sich in ein paar Tropfen mit Salzsäure angesäuerten Wassers leicht löste. Die Lösung enthielt nach der spektroskopischen Prüfung ein wenig Eisen und sonderbarerweise hauptsächlich Barium. Mit Schwefelsäure gefällt, gab sie reines inaktives Bariumsulfat. Bei Beobachtung des Funkenspektrums dieses Salzes fiel mir auf, daß eine im Violett gelegene Linie, die im normalen Bariumspektrum mit großem Glanze auftritt, von stark verminderter Intensität war.

Ein anderer Teil des Silberoxyd enthaltenden Niederschlages wurde mit Salpetersäure erwärmt. Hierbei schied sich aus der Lösung wieder ein braunrotes Salz aus, dessen Radioaktivität etwas größer war als die des zuerst ausgeschiedenen Salzes: Polonium II.

In unmittelbare Nähe des Zinksulfidschirmes gebracht, lösten alle diese Salze ein helles Leuchten der Blende aus. Sie gaben keine Emanation und waren frei von durchdringenden Strahlen, denn schon eine Lage dünnen Papiers verhinderte jedwede ionisierende Wirkung.

Polonium I und Polonium II wurden bis auf kleine Proben, die ich für die chemische Untersuchung zurückbehielt, unmittelbar nach der Darstellung an die Radium-Kommission zur weiteren Untersuchung übergeben.

Untersuchung von Polonium I. Sp. pfg. : Ag. Säure: E.?

Flammenreaktion: Selenfarbe. Roter, etwas metallglänzender Anflug. Das Röhrchen war während der Bildung des Beschlages von einer hellglänzenden blauen Aureole umgeben.

Der Beschlag, vorsichtig in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gab gelbgrünliche Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser entstand sofort rote Emulsion. Diesen Reaktionen zufolge hätte man den den Beschlag bildenden Körper, wenigstens der Hauptsache nach, für Selen halten können. Allein dieser Annahme widersprach der folgende Versuch. Wurde nämlich nach erfolgter Reaktion das beschlagene Röhrchen in der Flamme belassen, so leuchtete die Aureole noch einige Sekunden lang weiter, um dann plötzlich zu verlöschen. Das dünne Röhrchen, dessen Wasserfüllung noch nicht zum Kochen gekommen war, zeigte jetzt aber nur mehr eine Spur von rotem Belag.

Das die Säure des Silbersalzes bildende Element muß, wenn nicht der radioaktive Bestandteil des Salzes den Verlauf der Reaktion beeinflußt hat, viel flüchtiger als Selen sein.

Die Radioaktivität dieses Salzes sank, dem Verhalten des Poloniums entsprechend, im Laufe von zwei Jahren etwa auf ein Fünftel des ursprünglichen Wertes.

---

Sulfate I. Sie wurden mit Wasser fein verrieben, mit Ammoniak reichlich versetzt und längere Zeit am Wasserbad in bedeckter Schale digeriert, hernach filtriert und gewaschen. Beim Lösen in Salpetersäure blieb inaktives Calciumsulfat zurück. In die filtrierte Lösung wurde nach Reduktion der Cerisalze und entsprechendem Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniak Schwefelwasserstoff eingeleitet; die von Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit Ammoniak gefällt und die Hydrate gewaschen. Ein kleiner Teil dieser Hydrate wurde in Wasser aufgeschlämmt, der übrige Teil in Salpetersäure gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und in diese die Hydrate nach und nach eingetragen. Es fiel ein Gemenge von basischen Salzen nieder. Filtriert und gewaschen. Aus der mit den Waschwässern vereinigten rosafarbenen Lauge wurde durch Zufügen von verdünntem Ammoniak (1:10) und nachheriges Aufkochen neuerdings ein basisches Salz gefällt. Diese zweite Fällung war im Gegensatze zur ersten nur mehr wenig radioaktiv. Die Salze der Lauge waren fast inaktiv. Das im vorstehenden flüchtig angedeutete Trennungsverfahren, das in der Folge kurz

»Hydratverfahren« genannt sei, will ich, da es vielen in dieser Arbeit zu besprechenden Trennungsprozessen zugrunde lag, gleich an dieser Stelle, und zwar, um später Wiederholungen zu vermeiden, in etwas allgemeiner gehaltenen Zügen kennzeichnen.

### Das Hydratverfahren.

In den die seltenen Erden enthaltenden ersten Fällungen finden sich bekanntlich neben den Elementen der Cer- und Yttergruppe zumeist noch viele andere, wie Thor und Scandium sowie, besonders wenn die Fällung durch Oxalsäure aus schwach saurer Lösung erfolgt, wie dies oft geboten ist, auch Kalk, Uran, Eisen, Kieselsäure u. a. m.

Die durch gelindes Glühen der Oxalate leicht darstellbaren carbonathaltigen Oxyde lösen sich, wenn der Gehalt an Cer oder Thor nicht allzu groß ist, beim Erwärmen leicht in Salpetersäure auf. Die von Cerisalzen zumeist rot gefärbte saure Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz stark verdünnter Oxalsäurelösung reduziert. Sind durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbare Schwermetalle, wie z. B. Wismut, das sehr schwer lösliche Oxalate bildet, vorhanden, so müssen diese vorerst entfernt werden. In die von Schwermetallen freie, reichlich Ammonnitrat enthaltende, schwach saure Lösung, die ziemlich verdünnt sein soll, bringt man fein verteilte Hydrate, wie sie durch Fällern eines Teiles der Lösung durch Ammoniak in der Kälte leicht erhalten werden können oder, was ebenso gut ist, versetzt die Nitratlösung unter lebhaftem Rühren direkt mit stark verdünntem Ammoniak (1:20). Kocht man nun diese Mischung auf, so bilden sich durch die Einwirkung der Hydrate auf die in Lösung befindlichen Nitrate basische oder überbasische Salze, die in der Lauge nicht löslich sind. Führt man diese Reaktion unter sorgfältiger Berücksichtigung der Zusammensetzung der Lösung fraktionsweise durch, so kann man leicht eine fast quantitative Trennung der einzelnen Bestandteile, beziehungsweise einzelner Gruppen erreichen. Der am leichtesten basische Salze gebende Körper ist in diesen Fällen das Eisen; ihm folgt das selbst noch in schwach sauren Lösungen leicht basisch werdende Thor, dann kommt Uran,



an dieses reiht sich das Scandium an, dann kommen die Elemente des Ytterbiums und nun folgen sukzessive die übrigen Elemente der Yttergruppe. Die letzten sind die Elemente der Cergruppe, von denen das Lanthan als die stärkste Base unter den geschilderten Verhältnissen am schwierigsten überbasische Salze bildet. Calcium und verwandte Elemente bleiben in Lösung.

Durch einen entsprechend hohen Gehalt an Ammonnitrat läßt sich dieses Trennungsverfahren auch auf sonst schwer zu trennende Körper ausdehnen. Enthält die Lauge Cerisalze, die bekanntlich sehr leicht basische Salze geben, so werden die ersten Fraktionen cerhaltig.

---

Ich wende mich zu der oben unterbrochenen Schilderung wieder zurück. Die zweite, nahezu inaktive überbasische Fällung bestand fast nur aus den zur Cergruppe gehörigen Elementen. Sie wurde wieder gelöst und mit der die Hauptmenge der seltenen Erden enthaltenen Mutterlauge vereinigt. Die Verarbeitung der von radioaktiven Substanzen scheinbar fast freien Erdlösungen bespreche ich an anderer Stelle.

Die erste Fällung, die r. war, wurde neuerdings in Salpetersäure gelöst. Die von Cerisalzen rote Lösung gab, weil sie Schwefelsäure enthielt, beim Abstumpfen eine starke Fällung von basischem Cerisulfat, das, obwohl es etwas radioaktiv war, aus dem Trennungsprozeß vorläufig ausgeschaltet und nach Rückverwandlung in die Nitrate mit den übrigen Erdlösungen wieder vereinigt wurde.

Die vom basischen Cerisulfat getrennte Lauge wurde nach dem eben geschilderten Hydratverfahren, und zwar unter absichtlich starker Abscheidung von überbasischen Salzen weiter getrennt. Die erste Fällung war ein brauner, gelatinöser Niederschlag von ziemlich starker Radioaktivität. Die nächstfolgenden Fällungen, die ausschließlich aus seltenen Erden bestanden, waren, wie die Salze der Nitratlauge selbst, f. i. a.

Der viel Eisen und Kieselsäure enthaltende braune Niederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst, am Wasserbade zur Trockne verdampft und dann über der freien Flamme bis zum



fast vollständigen Abrauchen der freien Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Erdsulfate und Ferrosulfat gingen in Lösung, Kieselsäure blieb zurück. Nach dem Waschen und Trocknen war sie rein weiß, r., doch verminderte sich ihre Radioaktivität bald und verlor sich nach längerer Zeit fast gänzlich. Aus der klaren Sulfatlösung krystallisierten nach einiger Zeit rosafarbene Erdsulfate, die nahezu inaktiv waren. Auf Zusatz von Ammonsulfat schieden sich Erdammonsulfate aus, die gleichfalls nur wenig radioaktiv waren. Hierdurch war festgestellt, daß die in der Lauge vorhandene Radioaktivität sich nicht an jene Elemente binde, die schon in der Kälte in Ammonsulfatlösung schwerlösliche Doppelsalze zu geben vermögen. Die von den Erdammonsulfaten abgesaugte Lauge wurde mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedenen Hydrate gut gewaschen. Sie waren st. r. Die Mutterlauge wurde eingedampft und verglüht. Als Glührückstand verblieb eine überaus kleine Menge eines grauen Körpers von sehr komplexer Zusammensetzung. Er war st. r. Auf die Glührückstände, die die Laugen der hydratischen Fällungen gaben, komme ich weiter unten noch zu sprechen. Die Hydrate, in denen sich anscheinend fast die gesamte im Ausgangsmaterial enthalten gewesene Radioaktivität angereichert hatte, wurden in Oxalsäurelösung verteilt und erwärmt. Alles Eisen ging in Lösung, die Erden fielen quantitativ als Oxalate aus. Aus der Lösung durch Ammoniak gefälltes Eisenhydroxyd erwies sich als i. a. Die Erdoxalate wurden in kochender Ammonoxalatlösung gelöst, die klare Lösung etwas verdünnt und kalt gestellt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine ziemlich reichliche, aus Ammonoxalat und Erdammonoxalaten bestehende Ausscheidung gebildet. Sie waren radioaktiv, jedoch nicht in besonders hohem Maße. Die Ammonoxalatlösung dagegen gab, mit Salpetersäure vorsichtig gefällt, eine h. r. Oxalatfällung. Der spektroskopischen Prüfung nach bestand sie aus Thor mit einem sehr kleinen Gehalte von Yttrium und Erbium: Thorammonoxalat I. Die Mutterlauge der Thorfällung hinterließ nur ganz wenig feuerbeständiges Residuum, r.

Die erste Ausscheidung wurde abermals in Ammonoxalat in der Hitze gelöst, die Lösung mit verdünnter Ammonoxatlösung reichlich versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Die abgeschiedenen Doppelammonoxalate, die fast nur mehr Elemente der Cergruppe enthielten, waren w. r., die mit Salpetersäure gefällte Lauge lieferte dagegen wieder eine h. r., vorwiegend aus Thor und Yttererden bestehende Fällung: Thorammonoxalat II.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die in den Erdammonosulfaten enthalten gewesenen radioaktiven Körper nicht zu den Elementen der Cergruppe gehören, sondern sich fast ausschließlich an die in Ammonoxatlösung leicht löslichen Thor- oder Ytterfraktionen knüpfen.

Beide Thorpräparate (I und II) wurden bald nach ihrer Darstellung von Prof. St. Meyer auf ihr radioaktives Verhalten geprüft. Er fand, daß II etwa doppelt so aktiv war als I und daß beide Salze große Mengen von Emanation abgaben.

---

Oxalate I wurden in Salpetersäure gelöst, reduziert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die klare Nitratlauge eingedampft, die Erden als Oxalate gefällt und diese dann gegläht.

Der größte Teil der gewonnenen carbonathaltigen Oxyde wurde in Salpetersäure gelöst, der Rest mit Wasser zu feinem Brei verrieben. Dieser wurde dann in die Nitratlösung unter stetigem Rühren eingetragen. Bei anhaltendem Erhitzen dieser Mischung schieden sich cerreiche Metasalze ab. Sie führten fast die gesamte Radioaktivität mit sich. Sie wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Aus der mit Ammonnitrat reichlich versetzten Lösung krystallisierte beim Erkalten Ceriammonnitrat aus. Es war i. a. Die von den Cersalzen abgegossene Mutterlauge wurde nach vorsichtiger Reduktion nach dem Hydratverfahren weiter verarbeitet. Da sie nur sehr wenig Eisen enthielt und fast gar keine Kieselsäure, so konnte dieses Mal das Scheidungsverfahren bis zur Gewinnung fast erdfreier Thorsalze geführt werden. Die Radioaktivität war stets an die erste Fällung gebunden. Nach dreimaliger Wiederholung des Fällungsprozesses erhielt ich eine im Verhältnis zur Menge des

Ausgangsmaterials sehr kleine Fraktion, die überdies noch durch Eisensalze ein wenig verunreinigt war.

In wenig Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure im Überschuß versetzt, lieferte sie eine h. r. Fällung. Diese bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus ziemlich reinem Thoroxalat.

Die hydratische Fällung der Lauge war f. i. a.

Die weitere Durchführung des Sulfatverfahrens ergab, insoweit die radioaktiven Körper in Frage kommen, keine besonders bemerkenswerten Resultate mehr. Ich unterlasse es deshalb, darüber weiter zu berichten, und wende mich für die Verarbeitung der »Hydrate« wichtigeren Oxalatverfahren zu.

## II. Das Oxalatverfahren.

Dieses Verfahren habe ich auf Grund der Erfahrungen, die ich bei der Durchführung des Sulfatverfahrens gewonnen hatte, ausgearbeitet. Es kam in mehreren Varianten zur Anwendung. Die erste, probeweise Verarbeitung umfaßte 40 kg, die zweite 400 und die dritte den Rest der Hydrate, zirka 1200 kg (Hauptverarbeitung).

Teils die Abänderungen des Verfahrens selbst, teils die Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung des Rohmaterials und dessen Reifungszustandes bedangen gewisse Abweichungen des Verlaufes der Reaktionen, die es mir nicht statthaft erscheinen lassen, alle Verarbeitungen unter einem zu beschreiben. Ich will deshalb dem zeitlichen Gange, den diese Arbeiten genommen haben, folgen, trotz der unliebsamen Erweiterung, die diese Darlegung hiedurch erfährt.

### Erste Verarbeitung.

Die Hydrate wurden mit Wasser zu einem dicken Brei verrieben, in diesen dann Salzsäure eingerührt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Die durch die chemische Reaktion stark erhitzte Flüssigkeit ließ beim Erkalten einen schweren, krystallinen Niederschlag fallen, über den sich allmählich eine flockig-braune Ausscheidung lagerte. Diese letztere, die Mangan und Silber enthielt, war i. a., die erstere, aus fast reinem Chlorblei



bestehend, war s. w. r. Die klare, stark saure Chloridlösung wurde nun nach und nach mit Wasser verdünnt und dann so lange mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis die Hauptmenge des Wismuts als basisches Wismutchlorid gefallen war. Die Wismutfällungen wurden abgesaugt und gut gewaschen. Hierauf wurde die Lauge, zu der auch die Waschwässer hinzugefügt worden waren, mit Oxalsäure reichlich versetzt und durch Ammoniak allmählich so weit abgestumpft, bis die Oxalatfällung sich nicht mehr zu vermehren schien. Die Oxalate wurden gewaschen, getrocknet und in einer Eisenschale verglüht. Beim Auflösen der carbonatischen Oxyde in Salpetersäure blieb neben etwas Hammerschlag eine braune manganreiche Masse zurück. Die salpetersaure Lösung wurde reduziert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die von den Schwermetallen freie salpetersäurehaltige Erdnitratlösung war von Eisen und Uran gelblich gefärbt und enthielt überdies eine nicht unbeträchtliche Menge Calcium. Sie wurde nach dem Hydratverfahren geschieden, und zwar so weit, daß alles Eisen, Thor und Uran in einer einzigen Fällung zur Abscheidung gelangten, während der Hauptbestandteil der seltenen Erden in der Lauge verblieb. Diese war rein rosafarben und enthielt allem Anscheine nach keine radioaktiven Bestandteile mehr. Der basische Niederschlag, der die gesamte Radioaktivität zu enthalten schien, war von gelatinöser Beschaffenheit und ließ sich daher nur schwierig waschen.

In Salpetersäure gelöst, gab er eine braunrote Lösung. Die erste Fällung, die aus dieser Lösung abgeschieden ward, war rostbraun und enthielt das ganze Eisen; die zweite war gelb und enthielt vornehmlich Uran. Die Mutterlauge dieser Fällung war rosafarben und enthielt vorwiegend seltene Erden, die nur wenig radioaktiv waren. Die erste, sehr eisenreiche Fällung war auch diesmal wieder die bei weitem aktivste. Diese wie auch die zweite Fällung wurden in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Aus beiden Lösungen fiel ein fast weißes, sehr radioaktives Oxalat. Mit gesättigter Ammonoxalatlösung gekocht, gingen diese Fällungen nur schwierig in Lösung. Beim Erkalten der stark verdünnten Lauge bildete sich eine reichliche Ausscheidung von Erdammonoxalaten. Sie waren st. r. Nach nochmaliger Behandlung mit Ammonoxalat erhielt ich als



schwerstlösliche Anteile abermals Erdoxalate von beträchtlicher Radioaktivität. Schon nach wenigen Stunden begannen sie in reichlichem Maße Emanation zu entwickeln, die, über den Zinksulfidschirm geblasen, diesen auf weithin zu hellem Aufleuchten brachte. Diese Oxalate gaben indes nur wenig durchdringende Strahlen. Die aus ihnen durch starkes Glühen gewonnenen Oxyde waren gleichfalls st. r., doch gaben sie fast keine Emanation mehr ab. Ich löste sie in Salpetersäure und schied diese Lösung nach dem Hydratverfahren, und zwar fortschreitend bis zur völligen Abscheidung der Erden. So erhielt ich eine Reihe voneinander ziemlich verschiedener Fällungen, die sich aber sämtlich als f. i. erwiesen. Als ich dann die erkaltete, stark ammoniakalische Lauge mit Oxalsäure versetzte, fiel ein überaus zarter, weißer Niederschlag aus, der sich nur schwierig filtrieren ließ. Der spektroskopischen Prüfung zufolge bestand er aus Calcium und Barium. Er war in hohem Maße radioaktiv und reich an stark durchdringenden Strahlen, ohne jedoch selbst nach längerem Liegen nennenswerte Mengen von Emanation abzugeben.

Die Mutterlauge dieser Fällung enthielt nur eine sehr kleine Menge eines feuerfesten Residuums, das in noch höherem Maße radioaktiv war als die Calcium-Bariumfällung selbst. Alle diese Präparate verloren indes ihre Radioaktivität nach längerer Zeit fast vollständig.

Aus der Mutterlauge der Erdammonoxalatausscheidungen gewann ich in gleicher Weise, wie ich es oben geschildert habe, durch Füllen mit Salpetersäure ein hochaktives Thoroxalat, das in jeglicher Hinsicht dem aus verschiedenen Fraktionen des Sulfatverfahrens dargestellten Thorsalze glich.

Sämtliche Erdfraktionen wurden zurückgestellt. Die viel Ammonnitrat enthaltenden ammoniakalischen Laugen aller Fällungen waren von Cobaltsalzen zart rosa gefärbt. Nach langem Stehen schied sich aus ihnen ein bräunliches Sediment ab, das sich als s. st. r. erwies und sich nahezu so verhielt wie die oben erwähnten manganreichen Nachfällungen. Alle diese Actinium enthaltenden Fraktionen wurden gesammelt und vorläufig zurückgestellt.

Im Laufe dieser Arbeiten war ich sehr häufig gezwungen, die Abdampfrückstände ammoniakalischer Fällaugen zu verglühen, weil nur dadurch gewisse radioaktive Körper, die die Laugen zumeist mit sich führten, zurückgewonnen werden konnten. Das Abrösten solcher Massen bildet, in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, aber eine ebenso mühsame als lästige Operation, bei der überdies die Platingefäße einem ziemlich starken Angriff ausgesetzt sind. Ich mußte daher ein Verfahren ausfindig machen, das diese Mißlichkeiten zu umgehen geeignet war. Dies gelang mir in der folgenden Weise: Die ammoniakalische Lauge wird, sofern sie nicht bereits einen entsprechenden Gehalt an Ammonoxalat besitzt, mit diesem Salze zunächst versetzt und dann zur Trockene gebracht. Den Rückstand legt man in die Mitte einer flachen Platinschale und erhitzt diese an einer seitlichen Stelle rasch zum Glühen. Hierdurch entzündet sich die Masse an der der glühenden Stelle zugekehrten Seite und brennt, ohne vorher zu schmelzen und fast ohne zu spritzen, ruhig ab. Will man eine größere Menge auf einmal abrauchen, so empfiehlt es sich, die Schale mit einem sehr dünnen, völlig abschließenden, etwa quadratischen Platinblech zu bedecken. Die beim Erhitzen sich bildende Flamme wird dadurch gezwungen, über das Röstgut zu streichen, das Blech erglüht, die Masse fängt an ihrer ganzen Oberfläche Feuer und verbrennt unter starkem, aber gefahrlosem Erbeben des aufliegenden Bleches in ganz kurzer Zeit. Das Platinblech bleibt hierbei in den meisten Fällen fast blank. Hat man es mit in der Glühhitze flüchtigen Oxyden zu tun, so fügt man vor dem Abdampfen der Lauge eine kleine Menge Schwefelsäure zu. Der Rückstand besteht dann aus Sulfaten.

### **Zweite Verarbeitung.**

Diese Verarbeitung, die, wie oben erwähnt, bereits eine ziemlich große Menge Rohmaterial (400 kg) umfaßte, wurde fast vollständig durchgeführt. Durch sie wurden die oft so verschlungenen Wege, denen die radioaktiven Körper, beziehentlich deren Spaltprodukte folgen, aufgeklärt, wodurch es ermöglicht ward, auch jene Bedingungen festzustellen, die bei der Verarbeitung der Hauptmenge noch zu berücksichtigen waren,

auf daß alle in den Hydraten enthaltenen oder darin entstandenen radioaktiven Körper, insoweit deren Lebensdauer eine experimentelle Erforschung gestattet, der quantitativen Untersuchung zugeführt werden konnten. Ich glaube nicht, daß diese Bemühung eine zu weitgehende war. Wenngleich es ja kaum einem Zweifel unterliegt, daß die verschiedenen Spaltprodukte oder andere radioaktive Wirkungen gebende Substanzen durch die primären Radioelemente wieder gebildet oder hervorgerufen werden können, so sind doch bei der Abscheidung dieser Körper so eigenartige Verhältnisse gegeben, wie sie später nicht leicht wieder nachgebildet werden könnten.

Die aus den früheren Verarbeitungen stammenden Präparate wurden in diese Verarbeitung von Fall zu Fall eingereiht.

Die Hydrate wurden diesmal direkt mit möglichst konzentrierter Salzsäure behandelt. Die Lösung wurde klären gelassen, der Niederschlag filtriert und nochmals mit Salzsäure ausgezogen. Rückstand: Gips, Bleisulfat u. dgl. Wismut und Erden frei. Die klare Lauge des zweiten Auszuges wurde mit der Hauptmenge vereinigt, das Wismut mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgefällt: Wismutfällung I. Die Lauge wurde eingeeengt. Hierbei schied sich ein brauner schleimiger Niederschlag aus. Er wurde mit Oxalsäure digeriert. Die gebildete Eisenoxalatlauge kam wieder zur Hauptmenge der Lauge zurück. Die im Rückstand gebliebenen Oxalate gegläht und in Salpetersäure gelöst. Unlöslicher Anteil: Sp. pfg.: Si. E.? Erden mit der Hauptmenge später vereinigt. Nun wurde die Lauge mit Oxalsäure im Überschuß gefällt, die Oxalate gewaschen und gegläht. Die Oxyde in Salpetersäure gelöst, reduziert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Nitratlaugen wurden nunmehr nach dem Hydratverfahren so lange behandelt, bis das zuletzt gefällte Hydrat nur w. r. war: Th-haltige Hydrate I.

Die nach der ersten Oxalatfällung erhaltene Lauge wurde dann mit verdünntem Ammoniak fraktionsweise gefällt: Fraktionen 1 bis 10. Diese viel basisches Ferrioxalat enthaltenden Fällungen wurden mit Oxalsäure der Reihe nach extrahiert: Oxalsäurekochlaugen 1 bis 10. Die Lauge dann noch zweimal gefällt: Fraktion 11 und 12. Diese Fällungen wurden gleich-



falls mit Oxalsäure ausgekocht: Oxalsäurekochlaugen 11 und 12. Mit der zwölften Fällung war die Lauge erschöpft, so daß Ammoniak auch im Überschusse keine Fällung mehr bewirkte. Die zwölf Oxalatfraktionen bezeichne ich mit »Nachfällungen«. Sie waren alle in mehr oder weniger hohem Grade radioaktiv.

Die Fraktionen 1 bis 5 wurden, da sie ziemlich gleichartig waren, vereinigt, geglüht und die Oxyde sodann mit Salpetersäure erwärmt. Ein Teil blieb hierbei ungelöst. Die gewonnene Nitratlauge wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Hydratverfahren zweimal gefällt. Die calciumreiche Mutterlauge mit Ammoniak gefällt, die gefällten Hydrate in Salpetersäure gelöst und nochmals mit Oxalsäure gefällt.

Die Verarbeitung der Fraktionen 6 und 7 erfolgte analog jener der Fraktionen 1 bis 5.

Fraktion 8 war stärker radioaktiv als die früheren und wurde deshalb getrennt behandelt. Es wurden drei hydratische Fällungen gemacht. Erste Fällung r., dritte f. i. a.

Die Fraktionen 9 und 10 waren stärker wismuthaltig als die vorhergehenden. Ein Teil des Wismuts wurde durch Wasser und verdünntes Ammoniak aus der eingengten Nitratlösung abgeschieden. Weitere Verarbeitung wie oben.

Fünf Hydratfällungen. Auch die letzte Fällung war noch r. Die Nitratmutterlauge wurde mit Oxalsäure aus stark saurer Lösung fraktioniert gefällt. Die beiden ersten Fraktionen waren f. i. a., dritte Fraktion r. (ad Ac).

Das mit verdünntem Ammoniak abgeschiedene Wismut war st. r. Es wurde nochmals in Salpetersäure gelöst, dann mit Wasser gefällt, Wismutfällung nun f. i. a.

Die Lauge, mit Ammoniak gefällt, gab ein stark radioaktives Hydrat. Auch die eingengte Lauge war r.

Die Fraktionen 11 und 12 waren uranreich. Sie wurden geglüht und in Salpetersäure gelöst. Verarbeitung wie oben. Vier hydratische Fällungen: w. r. Diese wurden in Salpetersäure gelöst und auf Uranylнитrat fraktioniert. Die Uranfraktionen waren f. i. a. Die Radioaktivität ging in die Lauge. Die Hauptmutterlauge wurde mit Ammoniak gefällt, die Calciumammonnitratlauge mit den übrigen Fällungen vereinigt und rückgestellt,



das Hydrat in Salpetersäure gelöst und abermals auf Uranyl-nitrat krystallisiert. Die Krystallausscheidungen waren wieder f. i. a. Die stark erdhaltige Mutterlauge trübte sich beim Verdünnen mit Wasser. Es entstand allmählich eine weißer Niederschlag: i. a. Sp. pfg.: Ca, F, etwas La, im wesentlichen somit  $\text{CaF}_2$ .<sup>1</sup> Die vom Niederschlag abgegossene Lauge wurde mit verdünntem Ammoniak gefällt. Nach drei Fällungen war die Mutterlauge uranfrei. Die hydratischen Fraktionen, w. r., waren in Salpetersäure nicht ganz löslich. Der unlösliche Anteil der ersten Fällung war lichtgrau, klebrig und ließ sich erst nach Wochen klar filtrieren, s. st. r. Sp. pfg.: La, Y, Ce etc., etwas Ca. Der chemischen Analyse zufolge, Säure: Kieselfluorwasserstoffsäure: Silicofluoride I.

Die zweite und dritte Fällung war w. r.

Alle aus den Fraktionen 1 bis 12 stammenden Erdnitratlösungen wurden zurückgestellt.

### Wismutfällung I.

Sie wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung erst mit Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak gefällt. Diese Fällungen waren gelblich bis bräunlich. Die Mutterlauge der Wismutfällungen mit Ammoniak gefällt. Die gefällten eisenhaltigen Hydrate wurden mit Oxalsäure ausgekocht und die Oxalate gesammelt, die Fällauge rückgestellt.

Erste Wismutfällung. Sie wurde nochmals in Salzsäure gelöst und dann wieder mit Wasser und verdünntem Ammoniak gefällt, die Lauge abermals mit Ammoniak ausgefällt. Die Hydrate mit Oxalsäure ausgekocht, die Oxalate gegläht. Oxyde r. In Salpetersäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sulfide w. r. Die Lauge wurde basisch gefällt. Die beiden ersten Fällungen, die etwas eisenhaltig waren, wurden wieder mit Oxalsäure gekocht, die Oxalate gesammelt: »Oxalate ex Wismutfällung«. Eisen-Oxalatlauge mit Ammoniak nachgefällt; die Oxalate wie die zuerst verbliebenen behandelt.

---

<sup>1</sup> Das Öffnungsfunkenspektrum des  $\text{CaF}_2$  unterscheidet sich von dem des CaO durch einige charakteristische Banden im Rot und Orange. Durch diese Reaktion kann selbst die kleinste Spur von Fluor mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Zweite und dritte Fällung der Nitrate wie die erste behandelt. Die Erdnitratlaugen wurden vereinigt und mit Oxalsäure fraktioniert gefällt, die Oxalate geglüht, in Salpetersäure gelöst, Erdnitratlauge zurückgestellt. Die Fällaugen wurden verglüht; sie ergaben einen manganhaltigen, wenig radioaktiven Rückstand.

#### **Verarbeitung der in Salpetersäure unlöslich gebliebenen Rückstände der Nachfällungen.**

Rückstände der Fraktionen 1 bis 5, 9 und 10. Sie wurden erst mit Schwefelsäure, dann mit Salzsäure aufgeschlossen. Der verbliebene Rückstand von 1 bis 5 war i. a., von 9 und 10 w. r.

Die Rückstände von 6 und 7, 11 und 12, wurden direkt mit Salzsäure aufgeschlossen. Der Rückstand von 12, der eine violette Farbe besaß, war r.

Der von 6 bis 7 gebliebene unlösliche Teil wurde mit Schwefelsäure behandelt.

Die Laugen der Aufschlüsse, die separat gehalten wurden, wurden mit Ammoniak gefällt. Aus den Fällaugen schieden sich allmählich braune Niederschläge aus, w. r.

Die Erdhydrate wurden in Salpetersäure gelöst. Hierbei blieb ein Teil unlöslich; s. w. r. Die Nitratlaugen wurden wieder basisch gefällt. Die radioaktiven Hydrate wurden in Salpetersäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und mit Ammoniak nachgefällt; s. r.

Die eisenhaltigen Fällaugen wurden zurückgestellt.

Die Erdnitratmutterlauge der basischen Fällungen wurde mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate geglüht und in Salpetersäure gelöst. Nitratlauge zurückgestellt.

#### **Verarbeitung der Th-haltigen Hydrate I.**

Sie bildeten eine gelbe, amorphe, st. r. Masse, die durchdringende Strahlen gab und viel Emanation entwickelte; im Dunkeln leuchtete sie. Beim Auflösen in Salpetersäure schied sich ein gelblicher Niederschlag aus. Er wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Oxalsäure reduziert, wobei sich eine farblose Fällung bildete; Sp. pfg.; Zr. i. a.

Die stark salpetersaure Lösung gab, mit Ammoniak teilweise abgestumpft, neuerdings eine weiße dichte Fällung. Sp. pfg: E?, etwas Zr, i. a. Bei weiterem Zusatz von Ammoniak entstand zuerst eine gelbe, st. r. Fällung, dann eine bräunliche, nur r. Die Lauge war farblos geworden. Mit Ammoniak gefällt, Hydrat: Sp. pfg.: Ce. Die zweite und dritte Fällung wurden in Salpetersäure wieder gelöst, von dem ungelöst gebliebenen kleinen Anteil abfiltriert, i. a., die Lösung mit Oxalsäure gefällt und mit Ammonoxalat extrahiert. Diese thorhaltige Lösung wurde später mit der Hauptmenge vereinigt.

Die die Hauptmenge des Thors enthaltende, stark saure Nitratlösung wurde mit Oxalsäure gefällt, die saure Mutterlauge mit Ammoniak nachgefällt. Die aus diesen Fällungen stammenden Oxalate wurden nun zusammen mit Ammonoxalat behandelt. Der bei dieser Behandlung verbliebene Rückstand war s. w. r. Die Thorammonoxalatlösung gab, mit Salpetersäure gefällt, ein weißes s. st. r. Oxalat, das auffallenderweise reichlich Emanation entwickelte. Die Oxalatfällungen, die viel Uran enthielten, wurden mit Ammoniak neutralisiert, eingedampft und krystallisieren gelassen. Es schieden sich zunächst etwas eisenhaltige Ammonoxalate aus. Dann folgten eisenfreie Salze. Nach weiterem Eindampfen krystallisierte schließlich Uranammonoxalat. Die Lauge enthielt neben Uran auch noch andere Körper. Alle Fraktionen wurden mit Ammoniak gefällt. Eine Probe der Mutterlauge dieser uranhaltigen Fällung verglüht, gab einen f. i. a. Rückstand. Die Hydrate der ein wenig Eisen enthaltenden Fällung waren r., die der fast reinen Uransalze f. i. a.

In Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit Wasser aufgenommen, gaben sie nur wenig Rückstand: Sp. pfg.: Si, Zr, etc. — (Th = 0). Sämtliche Thorammonoxalatfraktionen, auch die der früheren Verarbeitungen, wurden nun vereinigt und in kochender Ammonoxalatlösung gelöst. Nach mehrtägigem Stehen schied sich aus dieser Lösung eine rosafarbene Krystallkruste aus.

Von da ab entwickelte sich die erste Thorreihe. Nach der fünften Reihe nahm die Radioaktivität der Endlauge ab. Es wurden sieben Reihen gemacht. Die ersten Fraktionen der Reihen waren Doppelammonoxalate der seltenen Erden.



Erste Fraktion der vierten Reihe s. w. r., erste und zweite Fraktion der fünften Reihe w. r.

Erste Fraktion der sechsten und siebenten Reihe st. r., Sp. pfg.: E?, Cp wenig, Ad, Sc, Er. — (Th = 0).

Die letzten Thorammonoxalate waren fast rein. Diese Salze führten die Radioaktivität; doch krystallisierten sie nicht so leicht wie die gewöhnlichen Thorsalze. Es sei bemerkt, daß die Lauge keine Thormetasalze enthielt.

Die letzte Mutterlauge, die sich beim Verdünnen mit Wasser etwas trübte, wurde mit Salpetersäure gefällt. Die Lauge mit Ammoniak gefällt; s. w. r. Diese Fällung bestand hauptsächlich aus Uran. Lauge hiervon verglüht: Rückstand s. w. r.

Die thorreichen Fraktionen wurden gelöst, mit den Thorlaugen vereinigt und mit Wasser versetzt. Die Lösung ließ krystalline Oxalate fallen; s. st. r. Sp. pfg.: Sc; Yb (50%); Er; Th etwa 5%. Das Scandiumspektrum war etwas verändert. Die Linien im Blau erschienen strahlend, während die im Gelb eben nur sichtbar waren. Diese Fällung wurde nochmals in Ammonoxalat gelöst und abermals mit Wasser versetzt. Die klare Lauge von der Oxalatfällung abgegossen und mit Salpetersäure gefällt, Fällung s. st. r., mit den anderen Thorsalzen vereinigt. Die Oxalatfällung wurde mit den letzten Doppelammonoxalaten nochmals gemeinsam gelöst. Erste Krystallabscheidung: thorfrei, s. st. r. Die Lauge wieder mit Wasser gefällt; Fällung: s. w. r. Sp. pfg.: Hauptsächlich Sc. Scandium führt somit keine radioaktiven Körper. Die Mutterlauge der Scandiumfällung, mit Salpetersäure angesäuert, gab nur eine sehr geringe Fällung, doch war sie s. st. r. Lauge hiervon, verdampft und verglüht, gab einen weißen Rückstand: s. w. r. Sp. pfg.: Sc, fast rein.

Diese Versuche zeigen, daß gewisse Yttererden, aus Thor-Jonium-Lösungen abgeschieden, radioaktive Eigenschaften besitzen. Diese Radioaktivität verlor sich indes nach einigen Monaten fast vollständig.

Alle Thorlaugen wurden nun mit Salpetersäure gefällt. Die Fällauge verglüht, ziemlich reichlicher Glührückstand, s. w. r. Sp. pfg.: Sc.



Die Thorammonoxalatfällung war somit stark scandiumhaltig.

Man ersieht daraus, daß aus Ammonoxalatlösungen Scandium von Thor weder durch Fällern mit Wasser noch auch durch Fällern mit starken Säuren, trotz der Leichtlöslichkeit des Scandiumoxalates, vollständig getrennt werden kann. Die Thoroxalate wurden mit Ammoniak in der Hitze zersetzt. Die Lauge eingedampft, nach erfolgter Ammonoxalatausscheidung mit Ammoniak gefällt, st. r.

Restlauge verglüht, Rückstand f. i. a. Sp. pfg.: Cp wenig, Ad, u. a. Linien, Sc. — (Th = 0).

Das Thorhydrat (richtiger thorsaures Ammon) wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung ließ nach kurzer Zeit Oxalate fallen; sie wurden wieder mit Ammoniak zersetzt. Nach zweimaliger Behandlung war alles in Lösung. Die ammoniakalischen Laugen wurden verdampft und verglüht. Sie gaben nur sehr wenig Rückstand, f. i. a. Aus der gewonnenen Thorammonnitratlauge entwickelte ich die erste Thorammonnitratreihe.

Die stark salpetersaure Lauge wurde am Wasserbad eingedampft, bis sich eine am Boden der Schale festhaftende Krystallkruste ausgeschieden hatte. Die Lauge wurde in der Hitze abgegossen und das Abscheidungsverfahren fortgesetzt. Nach einigen Reihen war alles Scandium in der letzten Lauge. Die erste Krystallfraktion wurde zweimal aus wässriger Lösung umkrystallisiert. Das saure Salz verwandelte sich hierbei in das neutrale. Dieses bildete erst spießige Krystalle, dann erfolgte Umwandlung per se in dick prismatische, die sich nach etwa 10 Tagen wieder in spießig-blätterige verwandelten. Abgestellt Mitte Dezember 1908. Menge: zirka 10 g. Das stark geglühte Oxyd dieses Salzes war rein weiß; h. r.; Sp. pfg.: Th, rein. Eine Probe dieses Oxydes übergab ich im Frühjahr 1909 der Radium-Kommission zur weiteren Prüfung. Darüber berichteten St. Meyer und R. v. Schweidler im Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1909, Nr. XIV, p. 239.

Sie konstatierten, daß dieses Präparat das von Boltwood entdeckte Jonium enthielt, und berechneten dessen Gehalt, wie eingangs erwähnt, auf  $2\frac{1}{2}\%$ .

Nach einiger Zeit begannen die Thorammonnitratkrystalle, die etwas Mutterlauge enthielten, sich zu trüben und wurden schließlich undurchsichtig und milchweiß. Sie riechen zurzeit deutlich nach Stickoxyden. Beim Auflösen in reinem Wasser, in welchem sie klar löslich sind, entwickeln sie in reichlicher Menge Gase, die farb- und geruchlos sind. Über die Zusammensetzung dieser werde ich später berichten.

3.94 g dieses 14 Monate alten Salzes, das vor der Versendung leicht über Schwefelsäure getrocknet worden war, übergab ich Mitte Jänner 1910 gleichfalls der Radium-Kommission.

Die schwach gelbliche Mutterlauge der letzten Thorammonnitratausscheidung bestand zum größten Teil aus Scandium. Sie gab, mit Schwefelsäure versetzt, eine reichliche Fällung, die im Dunkeln luminisierte. In Wasser gelöst, blieb ein i. a. Rückstand. Sp. pfg.: Sc u. andere Linien. E.? — (Th = 0). Die Lösung, mit etwas Ammonsulfat eingeeengt, gab eine weiße Krystallkruste. Sp. pfg.: Sc und zirka 20% Th. Mit Ammoniak zersetzt; als Hydrat abgestellt. Lauge mit Ammoniak gefällt, gekocht, Niederschlag rein weiß, Mutterlauge gelb. Sp. pfg. des Niederschlages: sehr linienreiches Spektrum, darin die Yb-Elemente, wenig Th und sehr wenig Sc. Lauge verglüht; Sp. pfg.: Th wenig, Ad, Cp wenig; E.? — (Sc = 0), st. r.

Die zweite Fraktion der Thorammonnitratreihe wurde als saures Salz abgestellt. Die Mutterlauge hiervon mit Ammoniak gefällt und gleichfalls abgestellt. Alle Endmutterlaugen wurden eingedampft und dann niedergeschmolzen, beziehungsweise verglüht.

Die erste Mutterlauge der zweiten Fraktion der Thorreihe lieferte eine sehr geringe Menge eines schwarzen Rückstandes, e. r., der mit Salpetersäure aufgenommen wurde. Die Platinschale war selbst nach kräftigem Scheuern noch r. Unlöslicher Teil (Platin) r. Lösung st. r. Auf Ammoniakzusatz fielen etliche eben sichtbare Flöckchen. Filterchen e. r. Das Elektroskop konnte nicht mehr geladen werden. Das Präparat entlud den stark geriebenen Glasstab auf etwa 5 cm Entfernung in etwa einer Sekunde vollständig.

Die Radioaktivität dieser winzigen Fällung war schätzungsweise mehrtausendmal größer als jene des stärkstaktiven, reinen  $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$ . Bevor ich indes irgendwelche Vorkehrungen zwecks quantitativer Untersuchung treffen konnte, begann die ionisierende Kraft abzuklingen. Nach 4 Stunden war sie annähernd bereits auf die Hälfte gesunken.

Die Lauge dieser höchst radioaktiven Fällung gab, mit Ammonoxalat versetzt, eine sehr geringe Menge Niederschlag; e. r. Die Lauge vom Niederschlag gab, verglüht, einen kaum sichtbaren, doch e. r. Rückstand.

Die zweite Mutterlauge der Scandium- (Thor-) Fällung wurde bis zur Ammondisulfatbildung abgeraucht. Die Schmelze war in Wasser klar löslich. Ammoniak gab ebenso wie Ammonoxalat keine Fällung.

Die dritte Mutterlauge der Erdfällungen wurde wie die zweite behandelt. Sie gab keine radioaktiven Fällungen.

Die durch längere Zeit fortgesetzten Beobachtungen ergaben, daß die Radioaktivität all dieser Produkte nur eine vorübergehende, mehr oder weniger rasch abklingende war; dauernd und in unveränderter Stärke erhielt sie sich nur in jenen Präparaten, die Thor enthielten.

---

Zum Vergleichen der Strahlungsintensitäten, die gleichartige radioaktive Fraktionen einer Reihe gaben, bediente ich mich einer Art Radioaktivitätswage. Sie bestand im wesentlichen aus zwei gleichgebauten, mit Spiegelablesung versehenen Elektroskopen, die ähnlich ausgeführt waren wie jenes Instrument, das ich eingangs dieser Abhandlung kurz geschildert habe. Beide Elektroskope waren in Augenhöhe, 40 *cm* etwa voneinander entfernt, auf einem tragbaren Stativ befestigt. Zwischen ihnen befand sich, an der gemeinsamen Bodenplatte angeschraubt, ein starkes Eisenblech. Die Skalen der Elektroskope konnten ohne Veränderung des Standpunktes leicht abgelesen werden. Alle leitenden Bestandteile waren aus Platin gemacht. Auf Platinstückchen von einigen Quadratcentimetern Oberfläche waren etwa 2 *mm* hohe Formen von bestimmtem Querschnitt mit Gold aufgelötet, die nach bestimmten Maßen



abgedeckt werden konnten. Die zu prüfende Substanz wurde mit genau passenden Stempeln gleichmäßig in die Hohlform eingedrückt und dann glatt gestrichen. Diese Formen verwendete ich jedoch nur zur Prüfung der weniger kostbaren und weniger starken Substanzen. Bei allen mit h. r. oder e. r. bezeichneten Fraktionen bediente ich mich kleiner Hohlzylinderchen, die auf kurze, in der Mitte des tragenden Blechstückchens angelötete Dorne lose aufgesetzt werden konnten. So war es leicht möglich, die fest eingedrückte Substanz nach Beendigung des Versuches ohne jeden Verlust aus dem Zylinderchen wieder herauszustößen.

Die Lochweiten der Zylinderchen, die verschieden groß waren, standen zueinander in einem bestimmten Verhältnis, ähnlich wie dies bei den Gewichten einer Wage der Fall ist.

Die zweite Fraktion der Thor-(Jo-)Ammonnitratreihe, dargestellt 7. Dezember 1908, benützte ich als Ausgangsmaterial für einige Versuche, die ich teilweise zu dem Zwecke ausgeführt habe, eine zur Anreicherung des Joniums geeignete Methode ausfindig zu machen.

Erster Versuch. Fraktionierung mit Fluorwasserstoffsäure.

Zweiter Versuch. Fraktionierung mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Beide Versuche ergaben ein negatives Resultat. Das Jonium ließ sich trotz mehrfacher Fraktionierung in bestimmten Fraktionen nicht anreichern. Die Silicofluoride luminiszierten im Dunkeln grünlich.

Die Thor- (Jo-) Fällungen und Laugen wurden wieder in das Nitrat verwandelt. Es ist bemerkenswert, daß die bei der Rückverarbeitung gewonnene reine Kieselsäure, selbst unmittelbar nach deren Abscheidung, i. a. war, somit weder induzierte Aktivität noch auch radioaktive Spaltprodukte mit sich führte.

Dritter Versuch. Das rückgewonnene reine Thor-(Jo-) Ammonnitrat, das zirka 5 g  $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$  enthielt, wurde in Wasser (zirka 100  $\text{cm}^3$ ) gelöst und mit drei Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Tagen trübte sich die Lösung und es



fiel ein sich langsam vermehrender, weißer Niederschlag aus. Nach 226 Tagen filtrierte ich diese der Menge nach geringe Fällung ab. Der Niederschlag konnte mit Wasser, worin er fast unlöslich war, gewaschen werden. Sp. pfg.: Th, rein; s. st. r. Er wurde in Wasser aufgerührt, mit Ammoniak kochend zersetzt. Lauge hiervon enthielt Ammonsulfat. Sie gab abgedampft einen f. i. a. Rückstand. Dieser verglüht (er enthielt merkwürdigerweise organische Körper) lieferte eine sehr geringe Menge Rückstand, der s. w. r. war. Er war in Wasser löslich und reifte nicht. Der hydratische Rückstand löste sich in verdünnter Salpetersäure schon in der Kälte leicht auf. Die Lösung war ein wenig trübe. Ammonsulfat bewirkte keine Vermehrung der Trübung. Nach einer Stunde etwa klärte sich die Lösung. Nun wurde sie mit stark verdünntem Ammoniak bis zur ganz schwach sauren Reaktion abgestumpft. Es bildete sich abermals eine leichte Trübung; nach einigen Stunden konnte die fast verschwindend kleine Menge Niederschlag filtriert werden. Das Filterchen war r. Die Thor-(Jo)-Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und gewaschen, die Mutterlauge abgedampft. Der Abdampfrückstand i. a. Glührückstand s.w. r. Eine aus dem Thor-(Jo-)Hydrat durch Glühen dargestellte Probe von  $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$  erwies sich, mit normalem  $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$  verglichen, als gleich radioaktiv.

Vierter Versuch. Die von unlöslichem Thor- (Jo-) Sulfat abgegossene Lauge wurde am 15. Dezember 1909 abermals mit drei Tropfen Schwefelsäure versetzt. Es bildete sich kein Niederschlag mehr. Nach 6 Wochen unterbrach ich den Versuch und fällte die Lauge, nachdem sie ausgekocht worden war, mit ausgekochtem verdünnten Ammoniak. Die ammoniakalische Mutterlauge der Fällung wurde sofort eingeeengt. Sie blieb auf Zusatz von viel Ammoniak klar. Ammonoxalat hingegen bewirkte nach längerer Zeit eine eben noch merkbare Fällung. Die Lauge samt Niederschlag wurde eingedampft, verrauchte und verglüht. Es hinterblieb eine äußerst geringe Menge Rückstand, s. w. r. Er war bis auf eine Spur ( $\text{SiO}_2$ ) wasserlöslich. Ammoniak gab keine Reaktion, Ammonoxalat wieder eine Spur Fällung, f. i. a. Lauge hiervon abermals verglüht, f. i. a. Sp. pfg.: Na, Spur K, Li und Mg.

**Fünfter Versuch.** Das am Filter haftende Thor- (Jo-) Hydrat ex Versuch 4 wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter gewaschen. Lauge und Waschwasser mit etwas Bariumchlorid versetzt und mit wenig Schwefelsäure gefällt. Bariumsulfatfällung: r. Die Fällauge vorsichtig abgestumpft. Es entstand eine Spur Nachfällung, i. a. Die Thor- (Jo-) Lauge wurde mit Ammoniak ausgefällt. Hydrat war h. r. von normaler Stärke. Bariumsulfat bewirkt demnach keine Anreicherung oder Trennung des Joniums von Thor.

**Sechster Versuch.** Fällung mit Thiosulfat. Reines Thor- (Jo-) Hydrat ex Versuch 4 in Salpetersäure gelöst. Mit Ammoniak vorsichtig abgestumpft und mit Natriumthiosulfat fraktioniert gefällt. Auch dieser Versuch ergab kein positives Resultat.

#### **Glühversuche mit reinem Thor-(Jo-)Oxyd.**

*a)* In der Flamme. Das Oxyd wurde in Form eines zarten, porösen Fadens, wie man ihn leicht durch Veraschen eines mit der Nitratlösung imprägnierten Baumwollfadens erhält, angewendet.

Nach zehnstündigem Erhitzen in dem heißesten Teile einer mit scharfem, blaviolettem Kegel brennenden Bunsenflamme hatte das Oxyd keine Einbuße seiner Radioaktivität erlitten. Auch ein halbstündiges Erhitzen in der Knallgasflamme bewirkte keine nennenswerte Veränderung.

*b)* Im Kohlebogen. Das Oxyd hatte die Gestalt dünner, etwa 1 mm im Querschnitt haltender Stäbchen. Sie waren dicht und so hart gebrannt, daß sie ohne Gefahr des Zerschnebens angefaßt werden konnten. Sie wurden mit dem einen freien Ende seitlich in den heißesten Teil des Bogens langsam eingeführt und in Mitte der beiderseits etwa  $\frac{1}{2}$  cm entfernt stehenden Elektroden festgehalten. Das Oxyd leuchtete graduell heller als die Kohlenspitzen, und zwar mit blauweißem Lichte. Schon nach einminütigem Glühen war die Oberfläche leicht verglast. Bei 3 Minuten langem Glühen begann das Stäbchen, das ungeschmolzen blieb, deutlich zu schwinden. Bei längerem Erhitzen sprang das am stärksten glühende Spitzchen oftmals unter leichtem Krachen ab. Nach dem Glühen wurden die

Endchen abgesprengt. Mit gleich großen, nur im Knallgasgebläse geglühten Stückchen verglichen, ließen diese Proben eine Abnahme der Aktivität nicht erkennen.

### Verarbeitung der übrigen thorhaltigen Fraktionen.

Es waren die folgenden:

- a) Oxalate der Wismutfällungen,
- b) Hydratische Fällungen der Nachfällungen,
- c) einige weniger aktive Hydrate aus dem »Eisenhydrat« der Wismutfällungen.

Im Laufe dieser Verarbeitung habe ich abermals mehrere chemische Versuche gemacht, das Jonium in den Thorfraktionen anzureichern. Aber auch diese schlugen fehl.

a) Oxalate der Wismutfällungen. Sie wurden mit konzentrierter Salpetersäure bis zur beginnenden Zersetzung der Oxalate gekocht, geglüht, dann mit Salpetersäure digeriert, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gefällt. Die Metasalze mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Sulfat weiß, h. r. In Wasser gelöst, blieb nur wenig Rückstand, h. r. Sp. pfg.: Th und Si. Klare Sulfatlauge durch Erhitzen fraktioniert. Es erfolgte keine Joniumanreicherung. Die reinen Thorfraktionen wurden vereinigt und mit Oxalsäure gefällt. Alle Laugen zur folgenden Verarbeitung.

Die unter b) und c) angeführten Fraktionen, zu denen noch die eben erwähnten Laugen von a) kamen, wurden gemeinsam verarbeitet. Klare, tiefgelbe Nitratlauge, stark sauer, mit Oxalsäure zweimal gefällt, Oxalate verglüht. Oxyde rostbraun, st. r. Cerreich. Nitratlösung mit Alkohol reduziert, zweimal ausgeschieden, mit Ammoniak gefällt.

Erste Fällung war gelb, die Lauge schwach rosafarben. Fällung in Salpetersäure gelöst und wiederum aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt: st. r.

Zweite Fällung, s. w. r. Gelöst, reduziert, nochmals den vierten Teil der Basen etwa mit Ammoniak gefällt: s. w. r. Fällung.

Der Menge der st. r. Fällungen nach enthielten diese Präparate nur ziemlich wenig Thor (Jo).



Die Oxalate der dritten und vierten Fällung, die sich aus schwachsaurer Lösung gebildet hatten, waren grünlich und anfangs nur s. w. r. Schon nach 24 Stunden aber stieg ihre Radioaktivität beträchtlich an. Sie wurden geglüht in Salpetersäure gelöst, die Cerisalze hierauf mit Alkohol reduziert und die Lösung mit Ammoniak bis zur Entfärbung gefällt. Diese Fällung war gelb und st. r. Sie wurde wieder in Salpetersäure gelöst und aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Es bildete sich nur eine geringe, doch st. r. Fällung. Sie wurde mit den Thorfällungen vereinigt. Die Radioaktivität der Rückstände, die Ac-Spaltprodukte enthielten, klang rasch ab.

Die thorreichen Fraktionen wurden verglüht, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Alkohol reduziert und wiederholt basisch gefällt, bis die letzte Fällung stark erbiumhaltig geworden war. Hierauf wurde das Thorhydrat in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig abgestumpft und sehr wenig basisch gemacht. Beim Kochen trat eine starke Fällung ein. Die Fällung wurde wiederholt, bis das Thorhydrat rein war. Eine Anreicherung der Radioaktivität erfolgte hierbei nicht.

Ein weiterer Versuch war der folgende: reines Thoroxalat wurde in verdünnter Salpetersäure heiß gelöst und krystallisieren gelassen und wiederholt fraktioniert. Auch in diesem Falle blieb die Radioaktivität unverändert. Alle Laugen der thorreichen Oxalatfällungen wurden vereinigt, verglüht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen; es entstand eine gelbgrünliche Lösung und ein grauer Niederschlag. Sp. pfg. des Niederschlages: Sc, fast rein; etwas Si. Der Niederschlag (Scandiumammonsulfat) wurde in Wasser gelöst und mit Oxalsäure gefällt: Scandiumoxalat, rein, abgestellt. Die Lauge mit Ammoniak gefällt gab eine uranhaltige Fällung, f. i. a. Glührückstand der Lauge hiervon: f. i. a.

Sämtliche Thoroxalatfraktionen wurden in Ammonoxalat heiß gelöst. Die Lösung fraktioniert. Die schwerer löslichen Anteile abgeschieden. Die vereinigten Thorlaugen mit Salpetersäure gefällt. Aus der Mutterlauge dieser Fällung fiel durch Ammoniak ein weißes Oxalat. Sp. pfg.: Sc, fast rein. Die Thoriumammonoxalatfällung mit Ammoniak zersetzt. Nach dreimaliger Zersetzung schied sich aus der klaren Lösung ein in



Salpetersäure unlöslicher Rückstand aus. Sp. pfg.: Th, E.? Die Thorammonnitratlauge wurde eingedampft. Das Salz krystallisierte in Nadelchen aus, die allmählich trübe wurden. Die überstehende Mutterlauge war von Erbium schwach rosa gefärbt. Aus diesem Präparate entwickeln sich seither ununterbrochen Gase.

Ich habe oben erwähnt, daß die die Nitrate der seltenen Erden enthaltende Lösung so lange basisch gefällt wurde, als die gefällten Hydrate sich radioaktiv erwiesen. Während bei den meisten dieser Laugen die Erschöpfung sich sehr rasch vollzog, verzögerte sie sich bei einigen in auffallender Weise. Diese lieferten selbst über die fünfte Fällung hinaus mehr oder weniger deutlich radioaktive Hydrate. Wurden dann die Nitratlaugen, aus denen diese Fällungen stammten, stark sauer gemacht und nun mit Oxalsäure fraktioniert gefällt, so zeigte sich, daß die radioaktiven Bestandteile in der Mutterlauge der Oxalatfällungen sich anreicherten; durch nachfolgendes allmähliches Abstumpfen der Lauge mit Ammoniak wurden dann Fraktionen erhalten, die s. st. r. waren. Ich unterwarf diese wie auch die hydratischen Fällungen einer besonderen Untersuchung.

a) Hydratische Fällungen. Dritte bis fünfte Fällung der aus Fraktion 9 bis 10 der Nachfällungen stammenden Erdnitrate.

In Salpetersäure gelöst, aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure fraktioniert gefällt.

Erste und zweite Fraktion, die Hauptmenge enthaltend, f. i. a. Dritte Fällung nach dem Abstumpfen erhalten, rein weiß, st. r.; nach 24 Stunden s. st. r. Mutterlauge nach der dritten Fällung basisch gemacht, gab wenig Niederschlag, s. w. r.

Letzte Lauge verglüht, sehr wenig Rückstand, w. r.

Aus diesen Reaktionen folgt, daß der radioaktive Bestandteil in Säure ziemlich leicht löslich sei, in saurer Ammonoxalatlösung jedoch schwer lösliche Oxalate bilde.

b) Oxalate, gewonnen aus den Laugen der Hydrate. Verglüht. Oxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst; löste sich stürmisch bis auf leichte Trübung auf. Sp. pfg.: La, Ca etc. Spur Nd.

Auf Zusatz von ein paar Tropfen Schwefelsäure fiel eine winzige Menge Niederschlag, w. r., später i. a.

Mit Ammoniak abgestumpft, Spur Fällung, s. r., später i. a.

Mit Ammoniak ausgefällt. Reichlich Fällung, r. Steigt langsam an. Jetzt, d. i. nach acht Monaten, s. st. r.

Ammoniakalische Lauge mit Ammonoxalat gefällt. Fällung st. r. Nach 24 Stunden s. st. r. Nach 8 Monaten nur r. Lauge von Calciumammonoxalat, verglüht, fast kein Rückstand, doch s. st. r. Auf feuchtem Filtrierpapier gesammelt, verascht, h. r., nach 6 Monaten w. r.

Der in den oben bezeichneten Fraktionen enthaltene primär radioaktive Körper dürfte mit dem in den Manganiten enthaltenen nicht identisch sein.

#### **Verarbeitung der die seltenen Erden enthaltenden joniumfreien Nitratlauge.**

Sie enthielten fast ausschließlich Ceriterden. Es lagen vor jene der Hauptfällung und jene der Nachfällungen (Fraktion 1 bis 10). Sie wurden in gleicher Weise, jedoch getrennt verarbeitet. Mit Ammoniak gefällt. Hydrate an der Luft oxydiert, in Salpetersäure gelöst; Cersalze abgeschieden, in Salpetersäure gelöst, nach Ammonnitratzusatz auf Ceriammonnitrat kristallisiert. Dieses mehrmals umkristallisiert: i. a.

Die Ceriammonnitate führen somit keine radioaktiven Körper. Die Mutterlauge der Cerfällungen mit Ammonnitrat versetzt, aus saurer Lösung reihenweise fraktioniert, bis die ersten Fraktionen der Reihe neodymfrei waren. Fraktionen abgestellt. Sie waren anfangs durchwegs i. a. oder f. i. a. Die Endlauge der Cerireihen waren etwas r. Ebenso die hydratische Fällung der Endlauge der Lanthan-Praseodym-Neodymreihe sowie die Endlauge selbst. Die Lanthanfraktionen wurden zu je drei vereinigt, in Wasser gelöst, mit Ammoniak abgestumpft, mit etwas Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt und gekocht. Erste Fällung st. r., zweite Fällung r., dritte Fällung s. w. r., vierte Fällung f. i. a. Sämtliche Fällungen farblos.

Nach der Fällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure wurden die gleichartigen Fraktionen der beiden Reihen vereinigt.

Die Endlaugen der beiden Ceriammonnitratreihen, die basischen Fällungen der Endlaugen der Lanthanreihe sowie die Endlauge der Lanthanreihe der Nachfällungen wurden in ähnlicher Weise wie die Lanthanfraktionen behandelt und gaben gleichfalls mehrere radioaktive Fällungen.

#### Untersuchung der Silicofluoridfällungen.

a) Dritte Fällung der Lanthanreihe der Nachfällungen. Mit Ätzkali zersetzt. Filtriert und gewaschen. Oxydierte sich an der Luft. Mit kalter Salpetersäure behandelt, entstand fast farblose Lösung. Cermetasalz und Kieselsäure blieben im Rückstand. Die stark saure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt. Sp. pfg.: Ce und La, i. a. Lauge mit wenig Schwefelsäure versetzt, gab eine weiße Fällung, h. r. Sp. pfg.: Ba. Metasalz und Kieselsäure mit Wasser digeriert, bildete sich eine braune Lösung. Kieselsäure blieb im Rückstand i. a. Die Cerlösung wurde mit Salpetersäure gefällt, die Fällung gewaschen: r. Sp. pfg.: La und Ce, E.? In Wasser gelöst, eingedampft und mit Salpetersäure digeriert. Nach zwölfstündigem Erhitzen hatte sich ein Teil gelöst; die Lösung wurde zu den anderen Cer-Lanthanlaugen hinzugegeben. Der Rückstand war wasserlöslich. Sp. pfg.: La und Ce, st. r. Stark fluorhaltig.

b) Erste Fällung der Lanthanreihe der Hauptfällung. Behandlung wie bei der dritten Fällung.

Auch bei dieser Fraktion wurde aus der Fällauge der Erdhydrate durch Schwefelsäure h. r. Bariumsalz gefällt.

Die in Salpetersäure unlöslichen Metasalze wurden mit Ätzkali nochmals zersetzt. Doch war die Zersetzung abermals nur eine teilweise. Lauge i. a. Mit Salpetersäure behandelt, bildeten sich wiederum stark fluorhaltige Metasalze, st. r. Sp. pfg.: Ce, La und andere Körper. E.?

Die meisten Fraktionen dieser Verarbeitung zeigen in chemischer Hinsicht ein höchst merkwürdiges Verhalten. Sie dürften unbekannte Elemente enthalten.

Die sämtlichen Mutterlaugen der Bariumsulfatfällungen wurden eingedampft und verglüht. Rückstand st. r. Mit Wasser



aufgenommen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt, in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Fällung: h. r.

Alle Bariumfällungen wurden nun in gleicher Weise behandelt. Die Bariumsulfatfällungen vereinigt. Sp. pfg.: Ba, Spur Sr und Ca. Die Radioaktivität dieses Präparates blieb mehrere Wochen lang fast auf gleicher Höhe, sank dann aber ziemlich rasch; nach 100 Tagen war es f. i. a. Dauernd radioaktiv blieben indes die Fluormetasalze der Rückstände. Sie dürften einen primär radioaktiven Körper enthalten.

Die Cer-Lanthanhydrate, die fluorfrei waren, blieben dauernd f. i. a., reiften somit nicht.

Die nicht in Arbeit genommenen Fällungen der Lanthanreihe blieben dauernd radioaktiv. Ähnlich wie die Fraktionen der Lanthanreihe verhielten sich zum Teile auch die aus der Endlauge der Ceriammonnitratreihe der Hauptfällung gewonnenen Fällungen. Es waren die folgenden:

Erste Fällung braun. Sp. pfg.: Y, Ce. (Th und La = 0.) Nach 6 Monaten st. r.

Zweite Fällung rosafarben. Sp. pfg.: Y, Ce, wenig Er. Nach 6 Monaten w. r.

Dritte Fällung rosafarben. Sp. pfg.: Y, Ce. Nach 6 Monaten w. r.

Da die erste dauernd st. r. Fällung weder Thor noch Lanthan enthält, so ist es wahrscheinlich, daß in ihr eine neue, primär radioaktive Substanz enthalten ist.

Alle übrigen, durchwegs aus den Nachfällungen stammenden Silicofluoridfraktionen verloren ihre Radioaktivität im Laufe mehrerer Monate fast vollständig.

Besonders bemerkenswert war das Verhalten der aus den basischen Fällungen der Endlauge der Lanthanreihe gewonnenen Fraktion. Sie war rein weiß. Sp. pfg.: Y und andere Linien, h. r. Nach 6 Monaten f. i. a.

### **Verarbeitung der Oxalsäurekochlaugen.**

Sie wurden mit verdünntem Ammoniak fraktionsweise gefällt. Dieses einfache Verfahren ermöglichte eine fast quantitative Trennung der Bestandteile.



Zur Erläuterung diene folgendes, nur die Hauptbestandteile berücksichtigendes Schema.

Kochlauge (Fraktion 1 bis 10).

1. Fällung w. r. Sp. pfg.: Ca, Fe.
2. » w. r. » » Si, E.?, Al, Ca.
3. » s. w. r. » » Si, Ca, Al.
4. » s. w. r. » » Ca, Si, Al, Zn.
5. » f. i. a. » » Al, Zn (Ca = 0).
6. » f. i. a. » » Ur, Al, Mg (Ca, Si, Zn = 0).
7. » i. a. » » Ur, Al (Mg = 0).

Glührückstand des Ammonoxalates f. i. a. Sp. pfg.: Mn, Mg.

Glührückstand der Endlauge f. i. a. Sp. pfg.: Na, Al, Mg, Zn wenig.

Nach der sechsten Fraktion wurde die Lauge eingeeengt und in zwei Fraktionen Ammonoxalat abgeschieden. Durch Zusatz von Ammoniak entstand Fraktion 7. Hierauf wurde die Lauge verglüht.

Kochlauge (Fraktion 11 und 12).

1. Fällung w. r. Sp. pfg.: Si, Ti, Ca.
2. » » » » Ti, Fe, Si, Ca.
3. » f. i. a. » » Va, Fe, Ca.
4. » » » » Va, Fe, Ca (V ca 60%).
5. » » » » Fe (V = 0).
6. » » » » Ur, Fe.

Glührückstand der Ammonoxalatlauge Sp. pfg.: Na, Mn, Mg, Zn.

Glührückstand der Endlauge Sp. pfg.: Na und andere Körper.

Kochlauge (Fraktion 1 bis 10). Die vier ersten Fraktionen (w. r., s. w. r.) wurden mit viel Oxalsäure in der Kälte behandelt. Hierbei verblieb ein in Oxalsäure unlöslicher, schwach gelblicher Anteil; die Lauge wurde eingeeengt und mit Ammoniak in der Hitze nahezu neutralisiert. Es fiel ein schwach gelblicher ammonoxalathaltiger Niederschlag aus. Die Ferri-Ammonoxatlösung wurde eingedampft. Es schieden sich daraus zwei von Mangan rosa gefärbte Krystallfraktionen aus, die schwach radioaktiv waren. Bei weiterem Eindampfen krystallisierten dann Ferriammonoxalate, die, wie die Lauge selbst, i. a. waren.

Die in Oxalsäure unlöslichen Anteile, die seltene Erden, Actinium und dessen Spaltprodukte enthielten, wurden in einer Eisenschale schwach geröstet, die oxalathaltigen Oxyde mit Salpetersäure erwärmt. Hierbei blieb ein Rückstand. In die Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet (Sulfide s. w. r.). Beim Erhitzen der Lauge schied sich Schwefel aus, der anfangs w. r., bald aber i. a. wurde. Beim Einengen der vornehmlich seltene Erden enthaltenden Nitratlauge bildete sich abermals ein oxalathaltiger Niederschlag: r.

Der beim Auflösen der Oxyde in Salpetersäure gewonnene Rückstand, der r. war und zumeist aus Kieselsäure bestand, wurde mit Salzsäure abgeraucht, die Chloride mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, gelinde erwärmt, mit Wasser aufgenommen, ausgelaugt und filtriert. Chloridlauge mit Ammoniak gefällt. Fällung: s. st. r. Sp. pfg.: Ca, Spur Bi, (Ba = 0), oxalathaltig. Fällauge verdampft und abgeraucht. Salmiak i. a. Abrauchrückstand s. st. r. Gab große Mengen von Emanation und stark durchdringende Strahlen. Sp. pfg.: Ca, Spur Sr. (Ba = 0).

Die durch Ammoniak entstandene Fällung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und mit Wasser aufgenommen: gelbe Lösung und Rückstand. Letzterer wurde mit viel Salpetersäure und etwas Schwefelsäure erhitzt. Leichte, flockige Trübung: Kieselsäure, i. a. Lösung eingedampft. Nach dem Einengen bis auf ein Viertel schied sich Calciumsulfat aus. Erste Ausscheidung rein weiß, f. i. a.

Zweite Ausscheidung, w. r. Die vom Gips abgeschiedene Lauge trübte sich beim starken Verdünnen. Mit Ammoniak vorsichtig versetzt, fiel aus der noch stark sauren Lösung ein weißer Niederschlag, s. st. r. Sp. pfg.: Bi! fast rein (Ca und La = 0). Die Radioaktivität dieses Salzes stieg alsbald stark an. Nach 12 Stunden schon war es h. r.

Alle Ammonoxalatlaugen wurden mit Ammoniak übersättigt, verdampft und verglüht: Rückstand s. st. r.

Er wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, filtriert und etwas gewaschen. Der gebliebene Rückstand nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht und wiederholt ausgezogen: w. r. Die Lösung eingedampft und mit etwas Wasser

aufgenommen; Rückstand: Gips st. r. In verdünnter Salpetersäure gelöst und fraktioniert: Calciumsulfat s. w. r. Lauge r.

Durch diese Versuche war festgestellt worden, daß gewisse Spaltprodukte des Actiniums sich durch Krystallisation der Sulfate aus salpetersaurer Lösung von dem sie begleitenden Calcium trennen lassen und daß sie aus dieser Lösung durch fallendes Wismutoxalat wieder niedergeschlagen werden können. Da nun die quantitative Abscheidung des Wismuts aus solchen Fällungen keinen Schwierigkeiten unterliegt, so ist damit der Weg zur Reindarstellung der Spaltprodukte selbst gegeben.

Erdnitratlauge. Sp. pfg.: La etc. Ca. Stark eisenhaltig. Mit Oxalsäure aus stark saurer Lösung gefällt: Oxalat weiß, s. w. r. Mit Ammoniak nachgefällt, w. r.

Die durch Glühen des ammonoxalathältigen Niederschlages gewonnenen Erden wurden in Salpetersäure gelöst. Hierbei blieb ein manganhaltiger Rückstand st. r. Die Nitratlauge wurde nochmals mit Ammoniak gefällt, die Hydrate gewaschen und dann in verdünnter Salpetersäure im Überschusse gelöst. Die Erden aus dieser Lösung mit Oxalsäure gefällt.

Alle Calciumammonnitratlaugen wurden vereinigt. Beim Stehen schied sich daraus Calciummanganit aus: s. st. r.

Die Laugen der Oxalatfällungen wurden mit verdünntem Ammoniak nachgefällt, hierauf unter Zugabe von Ammonoxalat eingedampft und hernach mit Ammoniak basisch gemacht. Es bildeten sich zwei rosafarbene Krystallfraktionen, die s. w. r. waren und Mangan wie auch etwas Magnesium und Zink enthielten. Die Ferriammonoxalatlauge war i. a.

Leider haben diese Trennungsarbeiten durch die Folgen eines schweren Unfalls, der mir damals zustieß, eine längere Unterbrechung erfahren. Als ich meine Arbeiten nach mehreren Monaten, wenn auch nur in sehr beschränktem Maße, wieder aufzunehmen imstande war, hatte sich das Bild der radioaktiven Erscheinungen total geändert. Fast alle Fraktionen, die aus den calciumhaltigen Produkten stammten und vormals hoch radioaktiv waren, erwiesen sich nun als f. i., während die Radioaktivität jener Erdoxalatfraktionen, die kurz nach ihrer Fällung nur s. w. r. waren, in außerordentlichem Maße sich verstärkt hatte.



Die Verarbeitung der Kochlauge 11 und 12 erfolgte in ähnlicher Weise wie bei 1—10.

Auch bei dieser Verarbeitung wurden actiniumhältige Fraktionen erhalten. Sie wurden wie die anderen vorläufig zurückgestellt, um später mit den aus der Hauptverarbeitung gewonnenen in Arbeit genommen zu werden. Über diese Arbeiten werde ich im zweiten Teile berichten.



# Revision des Atomgewichtes des Calciums.

## I. Die Analyse des Calciumbromids

von

**Theodore William Richards und Otto Hönigschmid.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität in Cambridge, U. S. A.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

In den letzten fünfzig Jahren ist das Atomgewicht des Calciums wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, jedoch nach Ansicht Brauners<sup>1</sup> sind nur die von Richards<sup>2</sup> und von Hinrichsen<sup>3</sup> unabhängig ausgeführten Versuche als einwandfrei anzusehen. Richards begann die Neubestimmung des Atomgewichtes des Calciums mit der Analyse des Chlorids und bestimmte nur das Verhältnis von Calciumchlorid zu Silberchlorid, woraus sich für das Atomgewicht der Wert  $40.082$  berechnet, wenn für Silber und Chlor die neuen Werte  $107.88$  respektive  $35.457$  gesetzt werden.

Hinrichsen dagegen ermittelte das Verhältnis: Calciumcarbonat zu Calciumoxyd und gelangte so zu dem Resultate  $\text{Ca} = 40.139$ .

Diese große Differenz in den beiden Werten ließ eine Neubestimmung dieser wichtigen Konstante wünschenswert erscheinen, zumal Richards seinerzeit nicht das genauer zu ermittelnde Verhältnis von Calciumchlorid zu Silber bestimmt hatte.

---

<sup>1</sup> Brauner: Abegg's Handbuch, II, 2, 175.

<sup>2</sup> Richards: Ztschr. f. anorg. Ch. 31, 271 (1902); Journ. Amer. Ch. Soc. 24, 374 (1902).

<sup>3</sup> Hinrichsen: Ztschr. f. phys. Ch. 39, 311 (1902); 40, 746 (1902).

Wir begannen die Untersuchung mit der Analyse des Calciumbromids und bestimmten die beiden Verhältnisse  $\text{Ca Br}_2 : \text{Ag Br}$  und  $\text{Ca Br}_2 : \text{Ag}$ , welche für das Calcium zu einem noch ein wenig niedrigeren Werte führten als er von Richards auf Grund seiner vorläufigen Analysen ermittelt worden war, nämlich  $\text{Ca} = 40.070$ , eine Zahl, die von der von Hinrichsen erhaltenen ganz bedeutend abweicht.

Die Analyse des Calciumchlorids soll in nächster Zeit folgen.

Bevor wir zur Beschreibung unserer Versuche übergehen, sei es uns gestattet auch an dieser Stelle der Carnegie-Institution in Washington unseren Dank für die munifizente Unterstützung auszusprechen, vermöge deren es uns ermöglicht war, die kostspieligen Platin- und Quarzapparate, deren wir benötigten, zu beschaffen.

### Wage und Wägungen.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine sehr gute, in früheren Untersuchungen ähnlicher Art erprobte Wage, die es gestattete  $0.05 \text{ mg}$  direkt abzulesen und Bruchteile davon aus dem Ausschlage zu schätzen. Aufeinanderfolgende Wägungen desselben Objektes differierten entweder gar nicht oder nur maximal um  $0.02 \text{ mg}$ .

Die vergoldeten Gewichte wurden nach der im hiesigen Laboratorium üblichen Methode geaicht und im Verlaufe der Untersuchung des öfteren überprüft. Alle Wägungen geschahen durch Substitution, indem als Gegengewichte ähnliche Objekte als die zu wägenden benutzt wurden. Objekt und sein Gegengewicht differierten stets nur um wenige Zehntelmilligramm, so daß die Differenz nur durch Verschiebung des Reiters ausgeglichen werden konnte und da die Oberfläche in beiden Fällen dieselbe war, Änderungen in den atmosphärischen Bedingungen keine Rolle spielten.

Zur Bestimmung der Vakuumkorrektur des Calciumbromids mußte zunächst dessen spezifisches Gewicht ermittelt werden, da die in der Literatur hiefür gegebenen Werte hinlänglich voneinander abweichen, um die Vakuumkorrektur wesentlich zu beeinflussen. Diese Bestimmung wurde mit dem

von Baxter<sup>1</sup> beschriebenen Pyknometer ausgeführt, welches es gestattet das geschmolzene Bromid mit Hilfe des hier üblichen Einfüllapparates in das Pyknometer einzuführen, ohne es an die Luft zu bringen. Als Pyknometerflüssigkeit benutzten wir Toluol, das über Natrium destilliert und dessen spezifisches Gewicht zu 0·8605 bei 25° C. bezogen auf Wasser von 4° C. als Mittel dreier Versuche ermittelt wurde.

Die Resultate der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Calciumbromids selbst waren folgende:

Gewicht des Ca Br <sub>2</sub> im Vakuum	Gewicht des verdrängten Toluols im Vakuum	Spezifisches Gewicht des Ca Br <sub>2</sub>
2·09625	0·5378	3·354
2·9724	0·7629	3·3527
		Mittelwert: 3·353

Die anzubringenden Vakuumkorrekturen waren unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes 8·3 für die Messinggewichte die folgenden:

	Dichte	Vakuumkorrektur pro Gramm
Silber .....	10·49	— 0·000030
Silberbromid .....	6·473	+ 0·000041
Calciumbromid .....	3·353	+ 0·000218

### Darstellung des Materials. Calciumnitrat.

Gelegentlich der früheren vor ungefähr fünfzehn Jahren ausgeführten Untersuchung betreffend die Bestimmung des Atomgewichtes des Calciums wurden verschiedene Versuche angestellt, die zum Zwecke hatten, die angemessenste Methode zur Reinigung des Calciumnitrats aufzufinden. Als schwer zu entfernende Verunreinigungen kamen da namentlich Magnesium und verwandte Elemente in Betracht.

Eine konzentrierte Lösung von Calciumnitrat, enthaltend einiges Magnesium, wurde mit Kalkmilch behandelt, für drei Tage stehen gelassen und dabei wiederholt geschüttelt. 100 cm<sup>3</sup> der überstehenden klaren Lösung, enthaltend ungefähr 25 g Calciumnitrat, wurden auf 300 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Hierauf wurden 50 g Ammonium-

<sup>1</sup> Baxter: J. Am. ch. Soc. 31, 220 (1904).



chlorid zugefügt und das Calcium in der Hitze mit überschüssigem Ammoniumoxalat vollständig ausgefällt. In dem Filtrate konnte mittels Phosphat absolut kein Magnesium nachgewiesen werden, woraus hervorgehen würde, daß die Behandlung mit Kalkmilch dem gewollten Zwecke vollkommen entspreche; doch die genannte Probe beweist keineswegs, daß wirklich alles Magnesium durch Kalk ausgefällt worden ist, denn Spuren desselben konnten immerhin mit dem Oxalat gefällt worden und so dem Nachweise entgangen sein. Im folgenden wollen wir zeigen, daß wiederholte Krystallisation des Nitrats das beste Mittel ist, um Spuren von Magnesium zu entfernen, falls solche vorhanden sind.

Zuerst wandten sich die Versuche der Lösung der Frage zu, ob es möglich sei, aus Calciumsalzen Barium und Strontium mit Hilfe von Schwefelsäure zu entfernen. Eine 20prozentige Lösung von Calciumnitrat wurde mit einer geringen Menge Schwefelsäure behandelt, die ausreichte, um einen kleinen Niederschlag zu erzeugen; dieser wurde sorgfältig auf Barium und Strontium untersucht, jedoch mit negativem Resultate. Weiterer dreimaliger Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure hatte keinen besseren Erfolg, obwohl bekannt war, daß die Lösung ein wenig Strontium enthalte.

Diese Beobachtung ist nicht überraschend; sie findet ihre Begründung in der Tatsache, daß die Löslichkeit eines Elektrolyten in einer verschiedene Ionen enthaltenden Lösung so weit erhöht ist, daß die letzten Spuren in keiner Weise durch die gewöhnlichen Fällungsmethoden entfernt werden können. Um diesen Zweck zu erreichen, muß vielmehr die zu reinigende Substanz und nicht die Verunreinigung zur Ausscheidung gebracht werden.

Es wurde infolgedessen diese auf einem falschen Prinzip beruhende Reinigungsmethode aufgegeben und die Krystallisation des Calciumnitrats studiert. Zu 200 g von ziemlich reinem Calciumnitrat wurden je 2 g der Nitrats von Barium, Strontium und Magnesium hinzugefügt. Die Lösung dieses M-Gemisches wurde konzentriert und beim Abkühlen etwa zwei Drittel des Calciumnitrats zur Ausscheidung gebracht. In der Mutterlauge konnten Barium, Strontium und Magnesium mit Leichtigkeit



nachgewiesen werden, während in den Krystallen die Reaktion auf diese Verunreinigungen ein viel schwächeres, wenn auch noch immer unzweifelhaftes Resultat gab. Die Krystalle wurden wieder gelöst und zweimal krystallisiert. Die dritte Mutterlauge gab mit Phosphatlösungen überhaupt keine Reaktion auf Magnesium, ließ auch im Spektroskope kein Strontium mehr erkennen, gab aber mit Schwefelsäure einen geringen Niederschlag, hindeutend auf die Anwesenheit von Barium. Die Krystalle enthielten viel weniger Barium.

Es ist klar, daß beim Umkrystallisieren des Calciumnitrats die anderen verunreinigenden Nitate das Bestreben zeigen, in die Mutterlaugen zu gehen. Es ist deshalb nicht überraschend, daß die nächste Krystallisation, die vierte, ein Produkt lieferte, in welchem mit den gewöhnlichen analytischen Proben keinerlei Verunreinigung nachgewiesen werden konnte. Wenn dieses Resultat durch vier Krystallisationen bei 3 Prozent Unreinheit erreicht werden kann, so ist es klar, daß, wenn das Ausgangsmaterial von Haus aus reiner ist, das Endprodukt außerordentlich rein sein muß, zumal nach noch zahlreicherem Umkrystallisieren; denn bei der Verteilung zwischen Krystallen und Mutterlauge strebt letztere den Löwenanteil an Verunreinigung zurückzuhalten. Wir haben deshalb sowohl in früheren wie auch in der vorliegenden Untersuchung als bequemste und beste Methode zur Reinigung des Materials wiederholte Krystallisation des Nitrats angewendet und werden dies auch in der Zukunft tun.

2 kg Marmor aus den Vorräten des Laboratoriums wurden in einem geringen Überschuß reinster käuflicher Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) gelöst und die erhaltene Lösung zunächst zur Oxydation des Eisens mit Chlorwasser gekocht und sodann mit reinem Calciumoxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Hiedurch wurden Eisen und Magnesium ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das klare Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Calciumnitrat krystallisiert aus konzentrierten Lösungen verhältnismäßig leicht, wenn mit einer Spur reinen Salzes geimpft wird. Es wurde nun zunächst fünfmal in Porzellanschalen aus reinstem Wasser umkrystallisiert und mit Hilfe der energisch wirkenden

Porzellanzentrifuge von Mutterlauge befreit. Diesen ersten fünf Krystallisationen folgten weitere fünf, bei welchen ausschließlich Platingefäße zur Verwendung kamen. Calciumnitrat I.

Zur Darstellung einer zweiten Probe von Calciumnitrat diente als Ausgangsmaterial ein reines Calciumcarbonat, das gelegentlich einer früheren Untersuchung im hiesigen Laboratorium in folgender Weise gewonnen worden war. Marmor wurde in reinster frisch destillierter Salpetersäure gelöst, Eisen ausgefällt und das Calciumnitrat zweimal umkrystallisiert, schließlich in Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat gefällt.

Das Carbonat war durch wiederholte Dekantation gewaschen und zentrifugiert. Es wurde nun neuerlich in reinster Salpetersäure gelöst und das Nitrat viermal aus reinstem Wasser in Platingefäßen krystallisiert und in der Platinzentrifuge abgeschleudert. Dieses Calciumnitrat war das Ausgangsprodukt für die Darstellung des zu allen Analysen mit Ausnahme von Nr. 16 und 17 verwendeten Calciumbromids. Calciumnitrat II.

#### Calciumcarbonat.

Aus der Lösung des reinen Calciumnitrates wurde das Carbonat mit Hilfe von Ammoniumcarbonat gefällt.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des notwendigen reinen Ammoniumcarbonats diente E. Merck's »Amm. carb. puriss.«, welches aus wässriger Lösung mittels Platinkühlers destilliert wurde. Das Destillat wurde in einem mit dreimal destilliertem Wasser beschickten und mit Eis gekühltem Platin Kolben gesammelt. Als Destillationsgefäß diente ein Jenenser Rundkolben mit eingeschnürtem Hals, so daß bei dem Apparate alle Kautschuk- oder Korkverbindungen vermieden waren.

Die Fällung des Calciumcarbonats wurde in der Siedehitze gleichfalls in einer Platinschale vorgenommen, der Niederschlag wiederholt durch Dekantation mit reinstem Wasser gewaschen und sodann in der Platinzentrifuge energisch abgeschleudert. Aufbewahrt wurde das reine Carbonat in einer Platinschale im Exsikkator über Marmorkalk.

**Bromwasserstoff.**

Brom. Das benötigte Brom wurde nach der Reaktion  $5 \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 6 \text{Br} + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt.

Die Ausgangsmaterialien, nämlich das Bromat und Bromid waren eigens für die Darstellung von reinstem Brom in einer Fabrik<sup>1</sup> in Michigan mit besonderer Sorgfalt hergestellt und durch oftmalige Krystallisation gereinigt worden. Sie waren absolut frei von Chlor und enthielten nur Spuren von Jod. Zur Zersetzung wurde die reinste konzentrierte Schwefelsäure des Laboratoriums verwendet. Die Operation wurde in folgender Weise ausgeführt: Als Zersetzungsgefäß diente ein Glaskolben, in welchen mittels Glasschliff ein Tropftrichter und das Gasableitungsrohr eingeführt waren. Der Kolben wurde zunächst mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbromid beschickt und die berechnete Menge Bromat als festes Salz zugefügt. Das Gasableitungsrohr wurde in eine mit reinstem Wasser gefüllte und mit Eis gefüllte Flasche eingeführt und die Reaktion durch Zutropfen der Säure und gelindes Erwärmen eingeleitet. In dem Maße als die Zersetzung fortschritt wurde mit dem Zusatz von Säure fortgefahren. In jeder Operation wurden nur 50 g Brom dargestellt, im ganzen zirka 1000 g. Zur weiteren Reinigung wurde es in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid gelöst und daraus nochmals abdestilliert. Dieses Calciumbromid war nach Stas aus reinem, halogenfreiem Calciumoxyd und dem in vorbeschriebener Weise dargestellten Brom bereitet worden.

Der Bromwasserstoff wurde durch direkte Vereinigung der Komponenten unter katalytischer Beschleunigung durch Platinasbest gewonnen. Der Wasserstoff, bereitet durch Zersetzung von »Hydron«, einer Bleinatriumlegierung mit Wasser, passierte zunächst einen mit Stangenkali gefüllten Trockenapparat, sodann eine mit Brom beschickte Gaswaschflasche und gelangte schließlich in ein Jenenser Hartglasrohr, in welchem der Platinasbest mittels eines elektrischen Ofens auf zirka 400° erhitzt wurde. Der gebildete Bromwasser-

<sup>1</sup> Herrn H. H. Dow in Midland, Michigan, der uns diese Salze zur Verfügung stellte, statten wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank ab.



stoff wurde in eisgekühltes Wasser eingeleitet. Da die verdünnte Lösung stets überschüssiges Brom enthielt, so wurde dieses zunächst ausgekocht, wobei die letzten Spuren etwa vorhandenen Jods entweichen mußten, die Säure sodann mittels Quarzkühler abdestilliert und das Destillat in einem Quarzkolben gesammelt.

#### Calciumbromid.

In dieser reinen Bromwasserstoffsäure, welche nach der Destillation nicht mit Glas in Berührung gekommen war, wurde das Calciumcarbonat gelöst. Zu diesem Zwecke wurde es zunächst auf einem elektrischen Heizer genügend hoch erhitzt, um es vollständig zu trocknen und von den zurückgebliebenen Ammonsalzen zu befreien. Wenn trotzdem noch Spuren derselben hinterbleiben sollten, so stören sie doch die weitere Analyse des Bromids nicht, da sie noch unterhalb des Schmelzpunktes des letzteren absublimieren. Das Carbonat wurde dann partienweise in die im Quarzkolben befindliche Säure eingetragen, so lange überhaupt noch eine Gasentwicklung stattfand, die Lösung ganz schwach angesäuert, in eine Quarzschale übergeführt und auf einem elektrischen Heizer zur Konzentration eingedampft. Dabei trat stets Gelbfärbung auf, herrührend von Brom, welches durch Spuren von zurückgebliebenem Nitrat zur Ausscheidung gebracht wurde.

Bei den folgenden Krystallisationen des Bromids wurde Gewicht darauf gelegt, möglichst kleine und somit von Einschlüssen freie Kryställchen zu erhalten, was durch kräftiges Rühren der eisgekühlten Lösung mit einem Platinspatel leicht erreicht wurde. Das Salz wurde neunmal umkrystallisiert, wobei natürlich der größte Teil desselben in den Mutterlaugen blieb und nur eine für zwei Analysen (Nr. 16 u. 17) ausreichende Menge gewonnen wurde. Calciumbromid I aus Calciumnitrat I.

Ein zweites Bromidpräparat, stammend aus Nitrat II wurde in gleicher Weise hergestellt, jedoch nur viermal krystallisiert. Es diente für alle Analysen mit Ausnahme der obgenannten Nr. 16 u. 17.

Die gesammelten Mutterlaugen von Calciumbromid I wurden konzentriert und das daraus erhaltene Bromid viermal



krystallisiert. Dieses Präparat diente für Vorversuche, die den Zweck hatten, die Analysenmethode zu studieren. Vor der letzten Filtration wurde in allen Fällen die Lösung durch einen Platin-Munroetiegel filtriert, was wichtig ist, da trotz aller angewandten Sorgfalt während der vielen mit dem Krystallisieren und Filtrieren verbundenen Manipulationen Staub aus der Laboratoriumsluft in die Lösung gelangt. Das krystallisierte Bromid wurde immer in Platintrichtern mit Hilfe einer elektrisch betriebenen Zentrifuge von Mutterlauge befreit. Alle Operationen, wie Auflösen, Konzentrieren der Lösung und Einfüllen des festen Salzes in die Platintrichter der Zentrifuge, wurden in einem großen Glashause vorgenommen, das aus einigen Glasscheiben hergestellt worden war, die nur von außen durch ein leichtes Holzgerüst zusammengehalten wurden. Die Kanten der Glasscheiben waren sorgfältig mit der Feile abgerundet und überdies noch mit der Länge nach aufgeschnittenem Kautschukschlauch überzogen, um ein Absplittern von Glaspartikelchen zu verhindern. Die Konzentrierung der Lösungen wurde stets auf einem elektrischen Heizer vorgenommen, da bei Verwendung von Gasheizung eine Verunreinigung der Präparate durch Schwefelverbindungen befürchtet werden mußte. Zur Herstellung dieses Heizers wurde eine dünne quadratische Quarzplatte von 10 *cm* Seitenlänge mit Nichromband umwickelt, dieser eigentliche Heizkörper mit einer zweiten Quarzplatte bedeckt und das Ganze in ein aus »Eternit« gefertigtes Kästchen eingebaut, dessen etwa 5 *cm* hoher Hohlraum unterhalb der Quarzplatten mit Asbest ausgefüllt wurde. Zur Fixierung der Quarzplatten sowie zum Aufkitten der 5 *cm* hohen Glasfüße auf welchen der ganze Apparat ruhte, diente eine porzellanartige Masse, das sogenannte »Caementium«. Durch Anwendung dieses Heizers wurde es vermieden, blankes Metall in das Innere des Glashauses zu bringen.

#### **Entwässerung und Schmelzung des Calciumbromids.**

Das krystallwasserhaltige Salz mußte zunächst möglichst weit entwässert werden. Versuche, diese Entwässerung bei höherer Temperatur vorzunehmen, schlugen fehl. Das Bromid schmilzt schon bei zirka 38° in seinem Krystallwasser, verliert

den größten Teil desselben bei weiterer Erhitzung, wird dann wieder fest und bei neuerlicher Steigerung der Temperatur tritt Verspritzen ein. Vermieden wird dies, wenn das Salz zuerst bei möglichst niedriger Temperatur so weit entwässert wird, daß sein Schmelzpunkt oberhalb zirka  $200^{\circ}$  zu liegen kommt. Zu diesem Zwecke wurde es in einen Hempelschen Exsikkator gebracht, der mit reinem Marmorkalk beschickt und mit der Gerykpumpe vollständig evakuiert war. Das Salz befand sich dabei in einer flachen Platinschale. Nach achttägigem Stehen war es soweit verwittert, daß der Exsikkator nun in einem Thermostaten auf zirka  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$  erhitzt werden konnte, bei welcher Temperatur in weiteren acht Tagen die Entwässerung genügend weit fortgeschritten war, um das Salz gefahrlos schmelzen zu können.

Zur Schmelzung des Bromids diente ein umfangreicher Apparat, der es gestattete, das Salz in einem Strome von trockener Luft, Stickstoff oder Bromwasserstoff zu erhitzen. Durch einfaches Drehen von Glashähnen konnte jeder beliebige Gasstrom durch das Schmelzrohr geleitet werden.

Die Luft wurde zunächst in einem mit Glasperlen beschickten Turm mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen, passierte sodann ein zirka 1 m langes und 4 cm weites Glasrohr, gefüllt mit frisch geschmolzenem Kali und schließlich ein langes U-Rohr mit im Sauerstoff sublimiertem Phosphorpentoxyd. Die Trocknung durch das Kali war so energisch, daß selbst nach Beendigung der ganzen Untersuchung nicht einmal die zuerst mit der Luft in Berührung kommenden Partien des Phosphorpentoxyds auch nur Spuren von Syrupbildung zeigten.

Der Stickstoff wurde nach dem alten Verfahren durch Überleiten eines mit Ammoniakdämpfen gesättigten Luftstromes über glühendes Kupfer hergestellt. Die mit Permanganatlösung gewaschene Luft passierte eine mit reinem konzentrierten Ammoniak gefüllte Waschflasche, dann die im Hartglasrohr auf elektrischem Wege zur Rotglut erhitzte Kupferspirale, weiter zwei große Waschflaschen mit 50 prozentiger Schwefelsäure, um den Überschuß des Ammoniaks abzugeben, und gelangte schließlich in den Trockenapparat. Dieser bestand aus drei Trockentürmen, die mit kleinen mit konzentrierter Schwefel-

säure berieselten Glaskugeln gefüllt waren und einem hinter die Türme geschalteten längeren Glasrohr, das mit in Drahtform gepreßtem metallischem Natrium beschickt war. Das Natrium war in einem Strome trockener Kohlensäure direkt in das Rohr gepreßt worden und bewahrte deshalb vollkommenen Metallglanz.

Der Bromwasserstoff wurde in schon vorbeschriebener Weise durch Überleiten von Bromdampf und Wasserstoff über erhitzten Platinasbest hergestellt und noch energisch mittels reinen, geschmolzenen Calciumbromids getrocknet. Alle Teile des Apparates waren aneinander geschmolzen oder, wo dies nicht möglich war, durch Glasschliffe verbunden. Zahlreiche elastische Glasfedern ermöglichten es, einzelne Teile des Apparates, die wiederholt frisch beschickt werden mußten, wie die Ammoniak-, Brom- und Schwefelsäureflaschen, gefahrlos herauszunehmen. Kautschukverbindungen waren bei dem ganzen Apparate absolut vermieden worden. Alle Glashähne waren mit Polierrot nachgeschliffen und wurden nur an den Rändern mit reinem Vaseline ein wenig geschmiert, wobei darauf geachtet wurde, daß der Mittelteil des Konus vom Schmiermittel frei blieb.

Die eigentliche Schmelzung wurde in dem in Harvard üblichen Schmelz- und Einfüllapparate vorgenommen, der es gestattet, die geschmolzene Substanz ins Wägersrohr zu überführen, ohne sie an die feuchte Außenluft zu bringen. Das Schmelzrohr bestand aus durchsichtigem Quarz und gelangte in der neuen Form zur Anwendung, wie sie jüngst von Richards und Willard<sup>1</sup> beschrieben worden war. Zur Heizung diente wieder Nichromband, das direkt um das Quarzrohr gewickelt war. Wärmeverlust wurde durch eine Asbesthülle verhindert, die aus einem aus Asbestpappe fest gewickelten und der Länge nach durchschnittenen Zylinder bestand, dessen untere Hälfte mittels eines Trägers fest an das Schmelzrohr gepreßt wurde, während die obere mit einer Handhabe versehene Hälfte als abnehmbarer Deckel diente. Durch diese Einrichtung war es ermöglicht, jederzeit den Schmelzprozeß zu verfolgen. Zutritt von Feuchtigkeit aus der Außenluft in das Innere des Schmelzrohres war vollständig ausgeschlossen, da

---

<sup>1</sup> Richards und Willard: Journ. Am. ch. Soc. 32, 4 (1910).



das kleine Ansatzrohr desselben, durch welches allein die Kommunikation hergestellt wurde, mit geschmolzenem Calciumbromid beschickt war und überdies stets im Apparate durch Vorschaltung einer mit Kalilösung gefüllten Waschflasche ein Überdruck erzeugt wurde. Die Detailausführung des Schmelzprozesses gestaltete sich folgendermaßen. Das in einem Platinschiffchen enthaltene Bromid wurde in das Quarzrohr gebracht und nun zunächst während zirka  $1\frac{1}{2}$  Stunden ein Strom von trockenem Stickstoff hindurchgeleitet, um die Luft vollständig zu verdrängen. Dabei wurde die Temperatur allmählich gesteigert, und zwar in dem Maße als das Wasser verdampfte, jedoch nicht über 300 bis 350° hinaus. Bei dieser Temperatur wird fast vollständige Entwässerung erzielt, jedenfalls können nur mehr Spuren davon zurückbleiben, denn während des nachfolgenden Schmelzprozesses ist in den kälteren Teilen des Apparates keinerlei Kondensation von Wasserdampf zu beobachten.

Sobald die Erhitzung soweit vorgeschritten war, wurde durch Drehen eines Dreiweghahnes trockener Bromwasserstoff gemischt mit überschüssigem Wasserstoff durch das Schmelzrohr geleitet und gleichzeitig die Temperatur gesteigert. Bei Gelbglut trat ruhiges Schmelzen ein. Das Bromid wurde nun zirka 20 Minuten im Schmelzfluß erhalten und durch leichtes Beklopfen des Rohres von Gasblasen möglichst befreit. Hierauf wurde der Wasserstoff abgestellt und wieder Stickstoff eingeleitet und gleichzeitig die Temperatur durch Einschalten von Widerstand auf zirka 400° erniedrigt. War der Bromwasserstoff vollständig verdrängt, so wurde der Heizstrom ganz abgestellt und das Bromid im Stickstoffstrom abkühlen gelassen. Schließlich wurde der Stickstoff durch Luft verdrängt. Während dieser Operation wurde der rückwärtige Teil des Einfüllapparates, in welchem sich das Wägegglas befand, zeitweilig mit einer Gasflamme erwärmt, um etwa an den Glaswänden adhärierenden Bromwasserstoff zu entfernen. Schließlich wurde das Schiffchen mittels eines langen Glasstabes in das Wägegglas geschoben, letzteres verschlossen und in den Exsikkator gebracht.



### Wägung und Auflösung des Calciumbromids.

Nachdem der Exsikkator mindestens fünf Stunden in der Nähe der Wage gestanden hatte, wurde gewogen, und zwar unter Verwendung eines Gegengewichtes, bestehend aus Wägeglasten, Schiffchen von gleicher Größe und gleichem Gewichte wie die Originalapparate. Zwei aufeinander folgende Wägungen des Bromids stimmten unter diesen Umständen stets innerhalb  $0.02\text{ mg}$ . In gleicher Weise wurde auch das leere Schiffchen mit Wägeglasten gewogen und dabei die Vorsicht angewandt es vor der Wägung im Schmelzapparate im trockenen Luftstrom auszuglühen und somit auch das Wägeglasten mit trockener Luft zu füllen. In dieser Hinsicht waren also die Versuchsbedingungen bei beiden Wägungen dieselben.

Daß der Apparat in allen seinen Teilen tadellos funktionierte, war daran zu erkennen, daß in zwei Fällen, in welchen schon geschmolzenes und gewogenes Bromid nochmals geschmolzen wurde, bei nachfolgender Wägung keine oder wenigstens nicht einige wenige Hundertstel Milligramm überschreitende Gewichtsveränderung zu beobachten war. Das leere Platinschiffchen wurde ohne Wägeglasten jedesmal vor und nach dem Versuche gewogen und sein Gewichtsverlust, in vielen Fällen gleich Null, betrug niemals mehr als  $0.05\text{ mg}$ .

Die Auflösung des Bromids wurde in einem 3 Liter fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel vorgenommen. Es war notwendig, den Stöpsel der neuen Kolben mit Polierrot oder mit Wasser allein nachzuschleifen, da sonst beim Ein- und Ausdrehen desselben leicht Glasstaub in die Lösung gelangen konnte. In diesen Kolben wurde das Platinschiffchen gebracht und mit zirka  $100\text{ cm}^3$  Wasser übergossen. Mit diesem Wasser war zuvor das Wägeglasten ausgespült worden, da es ja immerhin möglich war, daß während der verschiedenen Manipulationen, die mit der Wägung verbunden sind, Splitter vom Bromid losgelöst worden sind. Nachdem das Bromid nach etwa halbstündigem Stehen in dem verschlossenen Kolben gelöst war, wurde die stets klare Lösung auf Neutralität geprüft. Da nämlich das Calciumbromid beim Erhitzen an der Luft sehr leicht Brom abspaltet im Gegensatze zu den

weit beständigeren Bromiden von Strontium und Barium, so war zu befürchten, daß während des Erhitzens im Stickstoffstrom durch Spuren von Sauerstoff, die immerhin darin vorhanden sein konnten, eine geringe Zersetzung stattgefunden habe. Andererseits war es auch möglich, daß das geschmolzene Bromid überschüssigen Bromwasserstoff zurückhalte. In dieser Vermutung wurden wir durch die Tatsache bestärkt, daß die ersten Analysen, zwar nicht mit reinster Substanz, aber mit aller Sorgfalt ausgeführt, schwankende Resultate gaben, welche Differenzen bis zu 1.5 Einheiten der zweiten Dezimale des Atomgewichtes aufwiesen. Da wir der Zuverlässigkeit der Analysenmethode sicher waren und alle anderen denkbaren Versuchsfehler ausgeschaltet hatten, blieb nur die eine Erklärung übrig, daß das geschmolzene Bromid nicht immer vollkommen neutral sei, vielmehr manchmal einen Überschuß oder ein Manko an Brom aufweise. Da es nun möglich erschien, daß das Calciumbromid in wässriger Lösung hydrolytische Spaltung erfahre, konnte die Anwendung von Indikatoren nicht ohne weiteres Aufschluß über die Neutralität der Lösung geben, es war vielmehr notwendig, eine Vergleichslösung zu Hilfe zu nehmen. Dieses zu Vergleichszwecken dienende Bromid wurde in gleicher Weise wie das Originalpräparat aus reinen Materialien hergestellt und aus neutraler Lösung in Quarzschalen fünfmal umkrystallisiert und in der Platinzentrifuge sehr sorgfältig abgeschleudert. Nachdem vor der ersten Krystallisation der Lösung ein paar Tropfen freier Säure zugesetzt wurden, war es unmöglich, daß etwa Carbonat in Lösung gehalten würde, andererseits genügten die fünf Krystallisationen sicherlich, um jede Spur überschüssiger Säure zu entfernen. Zur Herstellung der Standardlösung wurde die gleiche Menge wasserhaltigen Bromids, wie sie zur Analyse angewandt worden war, in dem gleichen Volumen Wasser gelöst. Wichtig war die Frage, welcher Indikator anzuwenden sei. Methylorange erwies sich als unbrauchbar, weil nicht genügend empfindlich und wir benutzten deshalb das weit empfindlichere Methylrot in gesättigter wässriger Lösung. Das Methylrot war vorher in Wasser umkrystallisiert worden und seine Lösung wurde im Nephelometer auf Chlor untersucht. Sie war vollständig chlorfrei. Zur

Ausführung der Neutralitätsprobe wurde in jede der zu vergleichenden Bromidlösungen  $10\text{ cm}^3$  des Indikators gebracht und die eintretende Färbung sorgfältigst verglichen. Es zeigte sich nun, daß die Bromidlösung in den seltensten Fällen neutral war, vielmehr erschien sie stets, mit Ausnahme von zwei Fällen, gelblich oder rötlich, allerdings war dabei der Farbenunterschied der beiden Lösungen so gering, daß er ohne Standard überhaupt nicht hätte ermittelt werden können. Damit war aber der Beweis für die Richtigkeit unserer Vermutung erbracht und es erübrigte nur noch, quantitativ durch Titration mit  $\frac{1}{2}$  n-100 Lösungen von Salpetersäure und Kalilauge die Menge des Calciumoxyds oder der freien Säure zu ermitteln, was unschwer mit großer Schärfe zu erreichen war. Gewöhnlich genügten 2 bis 3 Tropfen der Säure- oder Laugelösung, um Neutralität zu erreichen, doch in einigen Ausnahmefällen wurden hiezu bis zu 5 Tropfen benötigt. Diese Abweichungen von der Neutralität ließen die anfänglichen schwankenden Resultate verständlich erscheinen und bedingten größere Fehler, als sie bei der Genauigkeit der angewandten Analysenmethode erlaubt sind.

Nach der Neutralitätsprobe wurde die Lösung mit einem Liter reinsten Wassers verdünnt, das Schiffchen mittels eines starken, geeignet gebogenen Platindrahtes über das Flüssigkeitsniveau herausgehoben, mit Wasser von allen Seiten abgespült und sodann in ein Becherglas gebracht und daselbst nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer wurden natürlich zu der Lösung hinzugefügt.

Die Analyse des Bromids wurde nach zwei Methoden ausgeführt, und zwar zunächst nach der titrimetrischen zur Ermittlung der zur Fällung des Broms benötigten Silbermenge und dann gravimetrisch durch Wägung des gefällten Silberbromids.

#### **Bestimmung des Verhältnisses von Calciumbromid zu Silber.**

Silber. Das für diese Versuche notwendige Silber war in der folgenden Weise hergestellt worden. Käufliches Silbernitrat wurde in Wasser gelöst und die konzentrierte Lösung in einer



Platinschale unter Eiskühlung mit reinster konzentrierter Salpetersäure gefällt. Die Säure war mittels Quarzkühlers destilliert worden und nur das letzte Drittel des Destillates wurde verwendet, das erste verworfen und das zweite für weitere Destillationen aufbewahrt. Das auskrystallisierte Silbernitrat wurde in der Platinzentrifuge abgeschleudert und in dieser Weise stets unter Verwendung von Platingefäßen fünfmal umkrystallisiert.

Die Reduktion des Silbernitrats zu metallischem Silber wurde durch ameisensaures Ammonium bewirkt. Dieses Salz war aus frisch destillierter Ameisensäure und ebenfalls mittels Platinkühlers destilliertem und im Platinkolben kondensiertem Ammoniak hergestellt worden. Das Silbernitrat wurde in viel Wasser gelöst und allmählich mit der Ammoniumformiatlösung versetzt. Das gefällte pulverige Metall wurde nun durch Stehenlassen mit oft gewechseltem Wasser und Dekantation so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr die Neßlersche Reaktion auf Ammoniak zeigte. Sodann wurde das Silber in der Platinzentrifuge abgeschleudert und bei  $200^{\circ}$  in einem Strome trockenen Wasserstoffs getrocknet. Damit war es zum Schmelzen vorbereitet. Das Schmelzen selbst wurde in einem Porzellanrohr in mit reinstem Kalk ausgekleideten Porzellanschiffchen vorgenommen. Es ist vielleicht nicht unnötig, die Herstellung dieser Kalkschiffchen zu beschreiben, da sie für die Reinheit des Silbers von wesentlicher Bedeutung sind. Reinstes Calciumcarbonat, dessen Herstellung schon eingangs beschrieben worden war, wurde im Luftstrome bei zirka  $1000^{\circ}$  kalzinert. Diese Operation wurde in einem weiten Berliner Porzellanrohre vorgenommen, das auf elektrischem Wege mittels Nichromband erhitzt wurde. Die beiden offenen Enden des Rohres waren mit Hempelschen Stopfen verschlossen, welche vermöge ihrer Kühlvorrichtung ein Heißwerden des Kautschuks verhindern. Das reine Calciumoxyd wurde mit dem zehnten Teile seines Gewichtes an entwässertem reinem Calciumnitrat verrieben und neun Zehntel dieses Gemisches nochmals calciniert. Dabei zieht sich das Kalkgemisch stark zusammen, wird deshalb mit dem restierenden Zehntel innig vermischt und schließlich in die Schiffchen gebracht, so daß letztere damit fast



vollständig ausgefüllt sind. Durch Aufführung von Zwischenwänden werden in den Schiffchen drei bis vier flache Mulden hergestellt, die zur Aufnahme des Silbers bestimmt sind. Die so vorbereiteten Schiffchen werden nun nochmals bei möglichst hoher Temperatur im Luftstrome ausgeglüht. Die Kalkfüllung erscheint nach dem Abkühlen genügend fest, um mehrere Schmelzungen auszuhalten.

In diesen Schiffchen wurde nun das Silber im Wasserstoffstrome geschmolzen, und zwar in dem schon oben erwähnten elektrisch geheizten Porzellanrohre. Während des Schmelzens zieht es sich ganz in die Mulden hinein, darin zu Reguli von beliebiger Größe erstarrend. Es empfiehlt sich, ganz langsam abzukühlen, da sich sonst in den Metallkugeln kraterförmige Vertiefungen bilden, die unnützerweise die Oberfläche vergrößern und auch leicht Unreinheiten einschließen können. Die Metallreguli werden mit verdünnter Salpetersäure geätzt, mit Wasser gewaschen und bei  $200^{\circ}$  getrocknet. Aufbewahrt wird das Metall in einer bedeckten Glasschale im Exsikkator über Ätzkali. Vorgehende Versuche von Richards zeigen, daß so hergestelltes Silber den höchst erreichbaren Reinheitsgrad aufweist.

Fällung und Titration. Die zur Fällung des Broms benötigte Silbermenge wurde aus dem Gewichte des Bromids nach Anbringung der sich auf Grund der Neutralitätsprobe ergebenden Korrekturen berechnet. Als Grundlage für die Berechnung diente das in vorläufigen Analysen ermittelte angenäherte Atomgewicht des Calciums. Zur Auswägung des Silbers wurde das Metall direkt auf die Wagschale gebracht gegen eine Tara, die zuvor durch Auflegen geeichter Gewichte ermittelt worden war. Es bereitete keine Schwierigkeiten, die berechnete Silbermenge in Form verschieden großer Reguli aufzulegen, eventuell wurden die letzten Zehntel Milligramm aus einer Standardlösung von bekanntem Gehalte zugefügt. Das Silber wurde in einen 1.5 l fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kühlrohr gebracht, mit  $25\text{ cm}^3$  reinsten destillierter Salpetersäure und der gleichen Menge Wasser übergossen und durch gelindes Erwärmen auf dem elektrischen Heizer gelöst. Die Lösung wurde zur vollständigen Vertreibung nitroser Dämpfe ausgekocht, wobei

natürlich jedes Blasenwerfen vermieden wurde und sodann auf einen Liter mit reinstem Wasser verdünnt.

Die Silberlösung wurde im Dunkelzimmer bei rotem Licht zu der Bromidlösung allmählich zugefügt, wobei letztere in möglichst fortwährender Bewegung erhalten wird. Diese Operation ist recht delikate, da natürlich die größte Vorsicht anzuwenden ist, daß nichts von der Silberlösung verloren geht. Dennoch ziehen wir es vor, die Fällung in dieser Weise auszuführen, als etwa einen Scheidetrichter mit Glashahn für die Einführung der Silberlösung zu benutzen, da der Glashahn sicherlich nur sehr schwer auszuwaschen ist und leicht eine Fehlerquelle darstellen kann. Der Silberkolben wurde natürlich stets sorgfältigst gewaschen und das letzte Waschwasser im Nephelometer auf Silber untersucht. Nach der Fällung hatte die Lösung stets ein Volumen von zirka  $2500\text{ cm}^3$ . Sie wurde zunächst nur ganz wenig geschüttelt, um innige Mischung ohne dichtes Zusammenballen des Niederschlages zu bewirken und dann für 24 Stunden im Dunkelraum, bedeckt mit schwarzem Tuch, stehen gelassen. Es war zu erwarten, daß während dieser Zeit ein vollständiges Gleichgewicht sich einstellen, d. h. etwa vom Niederschlag okkludierte Lösung durch Diffusion ausgesaugt und somit völlige Fällung ermöglicht werde.

War dies erreicht, so wurde während zirka 20 Minuten energisch geschüttelt. Der Niederschlag ballte sich sehr gut zusammen und setzte sich nach kurzem Stehen so weit ab, daß nun mit der überstehenden klaren Lösung Partikelchen von Silberbromid, die oberhalb des Flüssigkeitsniveaus an den Kolbenwänden haften blieben, leicht heruntergespült werden konnten.

Im Lauf dieser Operationen wurde natürlich der Kolben niemals geöffnet und besondere Sorgfalt darauf verwandt, daß nicht Spuren von Niederschlag in dem konischen Zwischenraume zwischen dem unteren Ende des Stopfens und der Kolbenwand haften bleiben. Vor dem Verschließen des Kolbens war die im Innern befindliche Luft stets durch Auflegen der Handflächen erwärmt worden, was zur Folge hatte, daß beim Öffnen die Luft eingesaugt, nicht aber ausgepreßt wurde; andernfalls wären immerhin Verluste an Lösung, die sich zwischen Stopfen

und Glaswand festgesetzt hatte, möglich gewesen. Es wurde auch stets der Stopfen erst dann aufgesetzt, wenn durch leichtes Umschwenken des offenen Kolbens genügende Mischung des Inhaltes bewirkt war, so daß nahezu vollständige Fällung vorausgesetzt werden konnte.

War die Lösung nach wiederholtem Schütteln und mehrstündigem Stehen ganz klar abgesetzt, so konnte zur Titration geschritten werden. Der Kolben wurde mit kaltem Wasser abgekühlt, geöffnet und Glasstopfen sowie Kolbenhals sorgfältig mit reinstem Wasser abgespült. Sodann wurden mit einer Pipette zwei Proben der Mutterlauge von je  $25\text{ cm}^3$  entnommen und in die Nephelometerröhren gebracht. Die eine Probe wurde mit  $1\text{ cm}^3$  Silberlösung (1 : 1000) und die andere mit der gleichen Menge entsprechend konzentrierter Bromidlösung versetzt und beide mit zweckdienlich gekrümmten Glasstäben durchgerührt. Die Vergleichung der beiden Proben im Nephelometer gestattete es mit Leichtigkeit und absoluter Genauigkeit,  $0.01\text{ mg}$  Silber, respektive Brom in  $1000\text{ cm}^3$  der Mutterlauge zu konstatieren. Je nach dem Ausfall der Nephelometerprobe wurde nun aus Standardlösungen (0.1 : 1000) die entsprechende Menge des fehlenden Fällungsmittels, sei es Brom oder Silber, zugesetzt und nach energischem Schütteln und Absitzenlassen eine neuerliche Prüfung vorgenommen. Dies wurde so oft wiederholt, bis das Nephelometer den Endpunkt der Reaktion anzeigte.

Die Nephelometerröhren wurden nach der Füllung und Durchmischung immer zirka  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden ruhig stehen gelassen. Es hatte sich nun als notwendig erwiesen, sie während dieser Zeit sowie auch während der Beobachtung im Apparate mit Glaskappen bedeckt zu halten um Eindringen von Staub zu verhindern, der in Anbetracht der geringen Mengen des Niederschlages leicht eine Erhöhung der Trübung und somit Fälschung der Beobachtungsergebnisse verursachen konnte. Diese Glaskappen waren aus etwa  $5\text{ mm}$  langen weiten Glasröhren und mit Sieglack aufgekitteten planparallelen Glasplatten hergestellt worden.

Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate von sechs Analysen wieder. Wir legen besonderen Wert darauf,



daß dieselben eine komplette Analysenserie darstellen, ausgeführt mit wechselnden Mengen zweier verschiedener Bromidproben. In dieser Serie wurde nur eine Analyse verworfen, die nicht zu Ende geführt werden konnte, da infolge eines Schreibfehlers bei der Berechnung der erforderlichen Silbermenge ein Dezigramm Silber zu viel angewandt worden war, wodurch die Durchführung der Titration unmöglich gemacht wurde.

Nummer der Analyse	Gewicht des Ca Br <sub>2</sub> im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	Ca Br <sub>2</sub> : Ag	Atomgewichte des Ca Ag 107·88
11	4·20860	4·54252	0·926490	40·068
12	4·58644	4·95025	0·926507	40·071
14	5·34866	5·77303	0·926491	40·068
15	7·23724	7·81126	0·926514	40·073
16	4·67673	5·04779	0·926491	40·068
17	7·41636	8·00455	0·926518	40·074
	<u>33·47404</u>	<u>36·12940</u>	<u>0·926502</u>	<u>40·0703</u>

Aus diesen sechs Analysen ergibt sich demnach für das Atomgewicht des Calciums der Wert 40·0703, falls Silber gleich 107·88 in Rechnung gesetzt wird. Die Analysenresultate geben als weiteste Grenzen, zwischen denen das Atomgewicht des Calciums liegen sollte, 40·068 und 40·074. Der »wahrscheinliche Fehler«, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate, beträgt 0·0007.

Es ist besonders wichtig, daß zwei verschiedene Bromidpräparate nahezu identische Resultate gaben. Neunmal krystallisiertes Bromid, verwendet zu den Analysen Nr. 16 und 17, gab als Mittelwert 40·071 und viermal krystallisiertes Bromid, verwendet zu den Analysen 11 bis 15, gab 40·070. Dies zeigt, daß beide Präparate wirklich rein waren, denn es ist nicht anzunehmen, daß, wenn wirklich Verunreinigungen vorhanden wären, ein neunmal krystallisiertes Produkt keine Differenzen in den Analysenresultaten zeigen würde gegenüber einem nur viermal krystallisierten, besonders wenn die energisch wirkende Zentrifuge zur Anwendung gebracht worden war.

#### Bestimmung des Verhältnisses von Calciumbromid zu Silberbromid.

Zur Fällung der Bromidlösung wurde das erforderliche Silber abgewogen, und zwar 0·02 bis 0·03 g mehr als der theo-



retischen Menge entsprach, in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf einen Liter verdünnt. Die Fällung und Nachbehandlung der Lösung wurden in gleicher Weise ausgeführt wie in den vorgehenden Titrationsversuchen beschrieben worden war, bis zu dem Punkte, wo vollständige Klärung eingetreten war. Die klare überstehende Lösung wurde immer im Nephelometer auf überschüssiges Silber untersucht und sodann zur Filtration geschritten.

Zur Filtration dienten Platin-Munroetiegel in der neuen von Richards<sup>1</sup> angegebenen Form, die sich im hiesigen Laboratorium bei früheren Untersuchungen sehr bewährt hatten. Die Reinigung der Tiegel wurde durch Cyankaliumlösung bewirkt, die man einmal unter ihrem eigenen Druck durch die poröse Schicht hindurchlaufen ließ. Hierauf wurden die Tiegel mit ganz verdünnter Salpetersäure ausgekocht und an der Wasserstrahlpumpe mit zirka einem Liter reinsten Wassers sorgfältig gewaschen. Da selbst 5prozentige Cyankaliumlösung, wie sie zur Reinigung angewandt wurde, den Platinschwamm allmählich zerstört, so war es von Zeit zu Zeit notwendig, die Filtrierschicht durch Aufsaugen von feinst verteiltem Platin zu reparieren. Die gereinigten Tiegel wurden über Nacht bei 190° getrocknet und die Filterschicht mit einer perforierten Platinplatte bedeckt, welche eine leichtere Entfernung des Niederschlages ermöglicht.

Zum Zwecke der Filtration wurde zunächst die klare Lösung durch den Filtriertiegel gegossen und der verbleibende Niederschlag nun zirka sieben bis zehn Mal mit je 100 cm<sup>3</sup> reinsten Wassers durch Dekantation gewaschen und schließlich mit Hilfe eines hydrostatisch wirkenden Spülapparates auf den Tiegel gebracht. Niemals wurden mehr als 1500 cm<sup>3</sup> Waschwasser verwendet. Mutterlauge und Waschwasser wurden separat aufbewahrt und im Nephelometer sorgfältig auf Bromgehalt untersucht. Die Filtration wurde stets unter einem Glasdach ausgeführt, welches den Zweck hatte, zu verhindern, daß Staub in den Tiegel gelange. Nachdem sie vollendet war, wurde der Tiegel sorgfältig äußerlich mit chemisch reinem Leinen

---

<sup>1</sup> Richards: J. Am. ch. Soc. 31, 1146 (1909).

abgetrocknet, in den elektrischen Trocknofen gebracht und daselbst während 16 Stunden bei zirka  $200^{\circ}$  belassen. Während dieser Zeit wurden das Fällungsgefäß, Mutterlauge und Waschwasser auf Bromgehalt untersucht. Der Fällungskolben wurde mit reinstem frisch destillierten konzentrierten Ammoniak ausgespült, wodurch etwa haften gebliebenes Silberbromid in Lösung gebracht wurde. Nach Neutralisation mit reiner Salpetersäure wurden  $25\text{ cm}^3$  in die Nephelometerröhre gebracht und mit überschüssiger Silberlösung versetzt. Durch Vergleich mit Standardlösungen, die in gleicher Weise durch Auflösen bekannter Mengen Silberbromid in Ammoniak und Neutralisation mit Säure hergestellt waren, konnte die im Kolben zurückgebliebene Menge Silberbromid genau ermittelt werden. Sie betrug niemals mehr als  $0.25\text{ mg AgBr}$ , meist weniger als  $0.1\text{ mg}$ , Mutterlauge und Waschwasser wurden separat in ähnlicher Weise untersucht. Sie wurden beide mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak geschüttelt, neutralisiert und nach Zusatz von Silberlösung im Nephelometer mit Standardlösungen verglichen.

Es geht absolut nicht an, den Standard einfach durch Fällung einer Bromidlösung von bekanntem Gehalt mit Silbernitrat herzustellen, da in diesem Falle das Aussehen des Silberbromids ein anderes ist, als wenn es aus ammoniakalischer Lösung mittels Säure gefällt worden ist. Infolgedessen wurde eine Lösung, enthaltend die  $0.1\text{ mg}$  Silber entsprechende Menge Kaliumbromid mit überschüssigem Silber gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und diese Lösung nun als Standard benutzt. Die Mutterlauge erwies sich stets frei von Silberbromid. Nur in einem Falle enthielten  $2500\text{ cm}^3$  derselben  $0.51\text{ mg}$  Silberbromid und da konnte nachträglich bei der Untersuchung des Tiegels konstatiert werden, daß die Filtriermasse undicht geworden war. Die Waschwässer hingegen enthielten stets  $0.15$  bis  $0.2\text{ mg AgBr}$  pro Liter. Wir sahen davon ab, einen Mittelwert für diese Korrektur anzunehmen, sondern bestimmten dieselbe für eine jede einzelne Analyse in sorgfältigster Weise, da Zeit und Temperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Quantität des gelösten Silberbromids ausüben. Der getrocknete Niederschlag wurde gewogen, in einen Porzellantiegel

übergeführt, was sich leicht bewerkstelligen ließ, da er stets zu einem kompakten Block zusammengesintert war, nochmals samt Tiegeldeckel gewogen und geschmolzen. Zu diesem Behufe wurde der Tiegel bedeckt in einen größeren Porzellantiegel gebracht und letzterer so hoch erhitzt, daß das Bromid langsam zusammenschmolz. Ein Spritzen während des Schmelzens wurde niemals beobachtet. Während des Abkühlens wurden die Tiegel in geneigter Stellung langsam gedreht, so daß das Bromid an den Tiegelwänden in dünner Schicht erstarrte und dabei den etwa vorhandenen Spuren Wasser reichliche Gelegenheit zur Verdampfung geboten wurde. Das geschmolzene Silberbromid war stets gelb gefärbt und vollkommen durchsichtig. Der Schmelzverlust betrug niemals mehr als 0.2 mg pro 5 g Ag Br, meist weniger.

Die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen, welche nur als eine Bestätigung der mit weniger Fehlerquellen behafteten Titrationsergebnisse anzusehen sind, werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Auch diese sechs Analysen stellen eine fortlaufende Serie dar, ausgeführt nachdem eine vollständige Beherrschung der in Betracht kommenden Analysenmethode erlangt worden war.

Nummer der Analyse	Gewicht des Ca Br <sub>2</sub> im Vakuum	Gewicht des Ag Br im Vakuum	Ca Br <sub>2</sub> : Ag Br	Atomgewichte des Ca Br <sub>2</sub> Ag 107.88
18	10.18591	19.13778	0.532241	40.073
19	7.92400	14.88810	0.532237	40.072
20	6.78048	12.73961	0.532236	40.072
21	6.45970	12.13702	0.532231	40.070
22	5.95390	11.18684	0.532225	40.067
23	5.15998	9.69513	0.532225	40.067
	42.46397	79.78448	0.5322325	40.0702

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, daß die darin wiedergegebenen Zahlen eine volle Bestätigung der in ganz anderer Weise erhaltenen Resultate der ersten Tabelle darstellen. Aus den zur Fällung des Bromids notwendigen Silbermengen wurde geschlossen, daß das Atomgewicht des Calciums 40.0702 sein müsse und aus den neuen Resultaten ergibt sich der identische Wert 40.0703. Auch diese letzte Zahl zeigt nur einen



kleinen »wahrscheinlichen Fehler« von 0·0007. Eine Erscheinung, die in jeder Analysenserie beobachtet werden kann, sollte erwähnt werden; nämlich die, daß in jedem Falle, in welchem größere Substanzmengen zur Verwendung kamen, die Resultate ein wenig höher sind. Die Tatsache mag rein zufällig sein; immer sind die Differenzen sehr klein und man hat derzeit das Recht anzunehmen, daß das Atomgewicht des Calciums sehr nahe sei dem Werte 40·07, wenn Silber gleich 107·88 angenommen wird. Für Silber gleich 107·87 wird Calcium gleich 40·066.

Berechnet aus diesen zwei Resultaten ergibt sich das Atomgewicht des Broms zu 79·916, wenn Silber gleich 107·88 ist, ein Wert, der identisch ist mit dem in anderen hiesigen Untersuchungen gefundenen. Dies zeigt, daß das Calciumbromid nahezu frei sein müsse von Okklusionen irgendwelcher anderer Salze.

### Zusammenfassung.

Im folgenden seien in Kürze die wichtigsten in der vorliegenden Untersuchung erreichten Resultate wiedergegeben.

Es wurden Methoden zur Darstellung, Dehydrierung und Schmelzung von reinem Calciumbromid ausgearbeitet.

Calciumbromid erwies sich beim Schmelzen weniger beständig als die entsprechenden Barium- und Strontiumsalze. Durch Vergleich mit reinem krystallisiertem Salz konnten die geringen Abweichungen des geschmolzenen Bromids von der Neutralität nachgewiesen werden.

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Calciumbromids wurde zu 3·353 bei 25° bestimmt. 33·47404 g des Calciumbromids verbrauchten 36·12940 g Silber zur vollständigen Ausfällung des Broms entsprechend einem Atomgewicht des Calciums gleich 40·070. Weiters gaben 42·46397 g Calciumbromid bei der Fällung 79·78448 g Silberbromid, woraus sich für das Atomgewicht der Wert 40·070 berechnet. Diese Zahl möge das Atomgewicht des Calciums repräsentieren, wenn für Silber der internationale Wert 107·88 gesetzt wird.

---



## Über das fette Öl und das Wachs der Kaffeebohnen

von

**Hans Meyer und Alfred Eckert.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der  
k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

Bei der außerordentlichen Wichtigkeit, welche die Untersuchung der vegetabilischen Fette für Wissenschaft und Industrie besitzt, muß es wundernehmen, wie gering die Zahl der verlässlich analysierten Produkte ist, und wie wenig wir eigentlich über die näheren Bestandteile dieser Glyceridgemische nicht nur in quantitativer, sondern sogar auch in qualitativer Beziehung orientiert sind.

Die genaue Trennung und Reindarstellung der einander chemisch und physikalisch oft so nahestehenden Glieder der Fettsäurereihe ist nun allerdings keine leichte Aufgabe. Ihre Lösung kann namentlich noch dann außerordentlich erschwert sein, wenn das vorhandene Untersuchungsmaterial nur in beschränkter Menge zur Verfügung steht.

Diese Umstände mögen auch in erster Linie den Grund dafür liefern, daß als Komponenten der weniger genau erforschten Pflanzenfette fast immer nur Stearin-, Palmitin- und Ölsäure angegeben werden, jene drei Säuren, die faktisch den Hauptteil der tierischen Fette auszumachen pflegen.

Erst in neuester Zeit hat man gelernt, daß die Zusammensetzung der einander oft scheinbar so ähnlichen Fette und Öle durchaus nicht so einfach ist, wie bisher angenommen, daß vielmehr nicht nur das relative Mengenverhältnis der einfachen

und gemischten Glyceride der typischen Säuren die Eigenart des Naturproduktes bestimmt, sondern daß auch neben und an Stelle dieser Säuren solche von anderer, meist höherer Molekulargröße oder anderer Klassenzugehörigkeit vorliegen können (Arachin- und Lignocerinsäure, Chaulmoogra- und Hydnocarp-säure etc.).

Eine Überprüfung der meisten Analysen von nicht vollkommen genau studierten Fetten wird daher voraussichtlich manche Überraschung bringen und geeignet sein, irrtümliche ältere Ansichten und Angaben richtigzustellen.

Wir haben uns entschlossen, einen Teil dieser Arbeit vorzunehmen und, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, schon bei der ersten Stichprobe sehr bemerkenswerte Resultate erhalten.

---

## I. Das fette Öl der Kaffeebohnen.

Die erste Untersuchung über Kaffeebohnen stammt von Robiquet und Boutron.<sup>1</sup> Sie fanden fettes Öl und vegetabilisches Wachs. Nähere Angaben fehlen.

Nach Rochleder<sup>2</sup> enthält das Kaffeebohnenöl Palmitin und Olein und ein festes Fett, das beim Erhitzen schmilzt und zu einer braunen, brüchigen, festen Masse erstarrt.

Hilger<sup>3</sup> fand freie Säure, die er für Ölsäure ansieht, deren Menge auch von Späth<sup>4</sup> zu 2·25 bis 2·2% bestimmt wurde. Nach Hilger sind ferner Olein sowie geringe Mengen von Palmitin und Stearin, außerdem aber Unverseifbares vorhanden, das nach Juckenack und Hilger<sup>5</sup> ein bei 131 bis 132° schmelzendes Phytostearin und einen wachsartigen Körper von der Konsistenz des Bienenwachses, Schmelzpunkt 60 bis 61°, enthält. Die physikalischen und chemischen Konstanten des

---

<sup>1</sup> Ann. 23, 93 (1837).

<sup>2</sup> Ann. 50, 224 (1844).

<sup>3</sup> Ch. Ztg. 1895, 776.

<sup>4</sup> Ch. Ztg. Rep. 1895, 292.

<sup>5</sup> Forsch. Ber. über Lebensm. etc., 4, 119 (1897).

Kaffeebohnenöls endlich wurden von De Negri und Fabris<sup>1</sup> sowie von Späth<sup>2</sup> bestimmt.

Es wurden so die

Verseifungszahl... 165 bis 177

und die

Jodzahl..... 85·3 bis 87·3

gefunden, Zahlen, die mit den von uns gefundenen:

Verseifungszahl... 160 bis 182

und

Jodzahl..... 90·1 bis 91·2

gut übereinstimmen.

Aus Gründen, die später ersichtlich werden, wählten wir als Ausgangsmaterial ungeröstete Bohnen, die nach dem Verfahren der Kaffeehandels-Aktiengesellschaft »Hag« in Bremen größtenteils von Coffein befreit worden waren. Die getrockneten und pulverisierten Bohnen wurden mit Benzol erschöpft. Das nach dem Abblasen des Benzols restierende Öl zeigte nach dem Trocknen bräunlichgelbe Farbe, war nahezu geruchlos und von der Konsistenz des Olivenöls. Es enthielt immer noch etwas Coffein, was bei der Bewertung der Jodzahl vielleicht zu berücksichtigen ist.

Zur Bestimmung<sup>3</sup> der Menge des »Unverseifbaren« wurde folgendermaßen vorgegangen. Etwa 15 g des Fettes wurden mit Alkohol versetzt und in die zum Sieden gebrachte Lösung sehr konzentrierte Lauge in dünnem Strahl einfließen gelassen. Nach weiterem viertelstündigen Kochen wurde mit Wasser verdünnt und erschöpfend mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolrückstand entsprach 21·2%.

Die Darstellung der Fettsäuren aus dem verseifbaren Anteile wurde zunächst mit Kali- und Natronlauge versucht. Da es sich aber herausstellte, daß die entstandenen Seifen beim Erkalten zu unfiltrierbaren Gallerten erstarrten, die auch nicht

<sup>1</sup> Annali del Lab. chim. delle Gabelle, 1893, 253.

<sup>2</sup> Ch. Ztg. Rep. 1895, 292.

<sup>3</sup> Es wurde zu dieser Bestimmung Öl aus »rohem Kaffeewachs« verwendet: siehe weiter unten.



recht durch Aussalzen in verarbeitbare Form gebracht werden konnten, haben wir, und zwar mit bestem Erfolge, Lithionlauge als Reagens benutzt.

Je 100 g Fett (im ganzen wurde über 1 kg Fett verarbeitet) wurden mit 4 l 50prozigem Alkohol und 15 g Lithiumoxyd  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Danach gab eine Probe mit Wasser keine merkliche Trübung mehr, die Verseifung der Glyceride war sonach als beendet anzusehen.

Es wurde heiß von geringen, schmierigen Massen filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat reichliche Mengen von Lithiumsalzen als schwerer, pulverig-krystallinischer Niederschlag ab (Fraktion I).

Die von I abgesaugte Mutterlauge wurde zunächst durch Eindampfen fast vollkommen von Alkohol befreit und gab dann beim Erkalten eine zweite Abscheidung krystallinischer Lithiumsalze (Fraktion II).

Das Filtrat von II wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf eine flüssige Masse zur Ausscheidung gelangte (Fraktion III). In der wässrigen Lösung konnte außer Glycerin, das als Tribenzoat isoliert wurde, nichts Organisches mehr aufgefunden werden.

#### Aufarbeitung von Fraktion I.

Die gut abgesaugte und gepreßte Masse wurde zunächst aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde zur Verarbeitung mit Fraktion II abgestellt. Der Filterrückstand bildete nunmehr ein gelbliches, sandiges Pulver, das durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wurde. Da die aufschwimmenden freien Fettsäuren indessen hartnäckig unzerlegte Lithiumsalze zurückhalten, wurde der erstarrte Kuchen gepulvert, mit Salzsäure gut verrieben und wieder gekocht und diese Operationen nochmals wiederholt.

Durch mehrmaliges Umschmelzen über viel Wasser wurde die Salzsäure entfernt. Nach dem Trocknen und Erkalten bildet das Produkt dann eine harte, krystallinische Masse von brauner Farbe und dem Schmelzpunkt 53 bis 60°.

Zur Trennung der einzelnen Säuren schien uns nach verschiedenen Vorversuchen die fraktionierte Fällung der Lithium-



salze als besonders geeignet, ein Verfahren, das ja auch schon früher wiederholt mit Erfolg eingeschlagen worden ist.

Partheil und Férié<sup>1</sup> haben bereits betont, daß die vielfach zur Fraktionierung der Fettsäuren benutzten zweiwertigen Metalle, wie Magnesium, Barium und Blei, gemischte Salze zu bilden pflegen. Sie führen z. B. eine Beobachtung von Schumacher an, welcher beim Vermischen einer Lösung von ölsaurem Blei mit einer Stearinsäurelösung einen Niederschlag eines gemischten Bleisalzes der beiden Säuren erhielt.

Das einwertige Lithium bildet keine solchen gemischten Salze und hat außerdem die willkommene Eigenschaft, ähnlich den Erdalkalimetallen, nicht gelatinierende Seifen zu bilden. Die Salze der gesättigten Säuren sind dabei viel schwerer löslich als jene der ungesättigten Säuren und sind krystallinisch und leicht zu verarbeiten.

Partheil und Férié glaubten auch auf die verschiedene Löslichkeit der Lithiumsalze der höheren gesättigten und der ungesättigten Säuren ein quantitatives Trennungungsverfahren dieser beiden Körperklassen aufbauen zu können. Wir haben diese Angaben nun allerdings nicht, ebensowenig wie Farnsteiner<sup>2</sup> und Fahrion<sup>3</sup> bestätigen können — die in reinem Zustande schwer löslichen Salze der gesättigten Säuren sind in Gegenwart der Salze der ungesättigten Säuren reichlich löslich — aber für präparative Zwecke und partielle Trennungen sind diese Seifen, wie dies ja auch Krassowski<sup>4</sup> und Dunham und Jacobson<sup>5</sup> gezeigt haben, sehr wohl verwertbar. Immerhin war in unserem Falle eine vorbereitende Behandlung der Kaffeefettsäuren notwendig, denn es zeigte sich, daß den rohen Säuren, beziehungsweise ihren Salzen, eine harzartige Verunreinigung hartnäckig anhaftete, die die Reinigung außerordentlich erschwerte.

Diese Nebenprodukte zu entfernen, gelang nun auf Grund der Beobachtung, daß Thionylchlorid, während es die Säuren

---

<sup>1</sup> Arch., 241, 545 (1903).

<sup>2</sup> Zeitschr. Unters. Nahr. Gen. 8, 129 (1904).

<sup>3</sup> Z. angew., 17, 1482 (1904).

<sup>4</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges., 38, 144 (1906).

<sup>5</sup> Zeitschr. physiol., 44, 302 (1910).

in die leicht löslichen Chloride überführt, das Harz in eine unlösliche, kohlige Masse verwandelt. Es ist dazu nicht nötig, die Säuren in Freiheit zu setzen, vielmehr wird die ganze Fraktion I der Lithiumsalze eine Stunde lang mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbade gekocht, das restierende Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit Methylalkohol ausgekocht.

Es bleibt eine schwarze, voluminöse, kohlige Masse zurück. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wird heiß mit Tierkohle geschüttelt und liefert dann nach dem Entfernen der Tierkohle beim Abkühlen eine reichliche Menge einer Ausscheidung, die, wenn die Lösung konzentriert war, ein gequollenes, gallertartiges Magma mikroskopisch kleiner Kryställchen, bei langsamerer Krystallisation schöne, glänzende Blättchen bildet. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt des vorher unscharf schmelzenden Produktes auf 49 bis 50°. Da durch weiteres Umkrystallisieren keine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes zu erzielen war, so wurde der Ester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

Vor dem Zersetzen der entstandenen Seifenlösung mit Salzsäure muß der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig verdampft werden, denn wie wir beobachtet haben, werden die hochmolekularen Säuren ganz außerordentlich leicht partiell verestert und die so entstandenen Ester drücken, auch wenn sie in kleiner Menge vorhanden sind, den Schmelzpunkt der Säure merklich herab.

Es ist darum auch, wenn man solche Säuren, deren Ester zudem in Alkoholen schwer löslich sind, durch fraktioniertes Umkrystallisieren oder fraktioniertes Lösen trennen und reinigen will, die Anwendung von Alkoholen vollkommen zu verwerfen. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat u. a. die mühselige Arbeit Marie's über die Cerotinsäure fast wertlos gemacht.

Die aus dem Ester freigemachte Säure wurde in bekannter Weise durch Umschmelzen über Wasser gereinigt, getrocknet und der Reihe nach in heißem Aceton, Petroläther, Äther und den Alkoholen gelöst. Sie schied sich aber aus all diesen Lösungsmitteln amorph aus. Erst durch wiederholtes Lösen in

Eisessig, der sich überhaupt für diese Körperklasse als Lösungsmittel sehr empfiehlt, konnte sie in schönen Krystallen erhalten werden. Sie ließ sich nunmehr auch aus Benzol umkrystallisieren und zeigte schließlich den Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ . Das vielmalige Umkrystallisieren bedingt natürlich große Materialverluste und führte doch nicht zu einer vollständigen Reinigung der Säure. Die Substanz wurde daher wieder in das Lithiumsalz verwandelt. Zu diesem Zwecke wurden je ungefähr 1 g in  $500\text{ cm}^3$  siedenden Alkohols gelöst und eine zur vollständigen Fällung der Säure unzureichende Menge zehnpromzentigen Lithiumacetats zugefügt. Das sehr schwer lösliche Salz beginnt schon in der Hitze auszufallen. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Wasser, trocknet und führt das Salz durch Kochen mit Thionylchlorid etc. über das Chlorid wieder in den Ester über, der jetzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in hübschen Krystallen vom konstanten Schmelzpunkte  $54$  bis  $55^{\circ}$  erhalten wird.

Durch Verseifen dieses Esters unter den oben angegebenen Kautelen wird jetzt eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei  $74^{\circ}$  lag. Nunmehr ließ sich die Substanz auch aus allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln anstandslos umkrystallisieren.

Sie ist in der Kälte in Benzol leicht, in Aceton, den Alkoholen und Eisessig schwer löslich, leicht in der Hitze. Aus Eisessig wird sie, wenn die Lösung verdünnt war, in prächtig silberglänzenden Blättchen erhalten. Aus konzentrierten Lösungen scheiden sich warzenförmig angeordnete Krystallaggregate ab, die aus keuligen Stäbchen zusammengesetzt sind.

Das Ammoniumsalz ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, löslich beim Erhitzen. Ganz ebenso verhält sich das Kaliumsalz.

Das Bleisalz schmilzt bei  $109$  bis  $110^{\circ}$  und ist in Toluol löslich.

Der aus dem Chlorid dargestellte Äthylester gleicht in seinem Aussehen und seinem Verhalten dem schon beschriebenen, bei  $54$  bis  $55^{\circ}$  schmelzenden Methylester und hat den Schmelzpunkt  $49$  bis  $50^{\circ}$ .



Das Lithiumsalz endlich bildet ein weißes, mikrokristallines, schweres Pulver, das unter schwacher Bräunung bei 215 bis 216° schmilzt. Es ist in reiner Form in Wasser und Alkohol auch in der Hitze außerordentlich schwer löslich.

Zur Molekulargewichtsbestimmung der Säure wurde dieselbe in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit zehntelnormaler alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert.

I.	1·2010 g	verbrauchten	29·25 cm <sup>3</sup>	Lauge.	Index	0·11092.
II.	1·3120	»	32·6	»		
III.	0·9851	»	29·9	»		

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	Mittel	$C_{24}H_{48}O_2$
Säurezahl.....	152·2	153·3	153·5	153·0	152·4
Molekulargewicht.....	371	366	367	368	368·4

Die Verseifungszahl des Esters wurde ebenfalls bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{23}H_{47}COOCH_3$
Verseifungszahl...	147·3	146·8

Die Säure besitzt sonach offenbar die Zusammensetzung  $C_{23}H_{47}COOH$  und ist nach allen Eigenschaften mit der zuerst von Stürcke<sup>1</sup> im Carnaubawachs, später von Darmstädter und Liftschütz<sup>2</sup> im Wollfett, und vor ganz kurzer Zeit von Dunham und Jacobson<sup>3</sup> in dem Carnaubon, einem Phosphatid der Rindernieren, aufgefundenen Carnaubasäure identisch.

Stürcke vermochte diese Säure nicht recht kristallisiert, höchstens als kristallinisches Pulver zu erhalten, was, da er Alkohol und Äther als Lösungsmittel verwandte, nach dem oben Mitgeteilten nicht zu verwundern ist. Er gibt, ebenso wie Darmstädter und Liftschütz und Dunham und Jacobson den Schmelzpunkt zu 72 bis 72·5° an. Dies ist tatsächlich der

<sup>1</sup> Ann., 223, 306 (1884).

<sup>2</sup> B., 29, 618 (1896).

<sup>3</sup> Zeitschr. physiol., 44, 302 (1910).



Schmelzpunkt, den die nicht ganz besonders sorgfältig gereinigte Säure zu zeigen pflegt.

Wenn übrigens nicht der komplizierte Weg der Reinigung der Säure über Ester und Salze gewählt wird, so bleibt der Schmelzpunkt noch niedriger, bei zirka  $70^{\circ}$ , und entspricht somit jenem der Stearinsäure, mit der die Säure bei oberflächlicher Betrachtung überhaupt viel Ähnlichkeit besitzt; dies erklärt auch, weshalb Hilger ihre Natur verkannt und sie für die so vielfach aufgefundene niedrigere Fettsäure gehalten hat.

Ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Substanzen besteht freilich in der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ester in Alkohol. Man kann sich daher von der Gegenwart der hochmolekularen Säure in dem Fette selbst durch Alkoholyse überzeugen, ein Verfahren, das, wie wir gefunden haben, auch in gewissen anderen Fällen von Wert sein kann, z. B. zum Nachweise der Lignocerin- und Arachinsäure im Arachisöl.

Das zu prüfende Fett wird mit absolutem Alkohol und ein wenig Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; beim Erkalten, oft schon in der Hitze, beginnt der schwer lösliche Ester sich abzuscheiden, freilich immer mit gewissen Mengen an sich leichter löslicher Ester, wie der Stearin- und Palmitinsäure, verunreinigt, die mitgerissen werden. Dafür bleibt natürlich infolge der erhöhten Löslichkeit in Esterlösungen ein Teil des gesuchten Produktes unausgeschieden.

Die Mutterlauge vom Carnaubasäuremethylester wurde eingedampft, und versucht, durch fraktionierte Krystallisation der leichter löslichen Ester eine weitere Trennung zu erzielen. Die letzten Laugen lieferten tatsächlich eine kleine Menge eines bei  $27^{\circ}$  schmelzenden Esters, der nach der Verseifung eine Säure ergab, deren Schmelzpunkt ( $62^{\circ}$ ) durch zugesetzte Palmitinsäure nicht erniedrigt wurde, wie denn auch das ganze Verhalten und die Titration es als sicher erkennen ließen, daß diese Fraktion aus reiner Palmitinsäure bestand.

Aus der Zwischenfraktion der Ester ließ sich aber durch Fraktionieren keine weitere einheitliche Partie abscheiden und ebensowenig gelang eine Trennung der in Freiheit gesetzten Säuren durch fraktionierte Krystallisation.

Nun wurde versucht, die Ester fraktioniert zu destillieren, nachdem es sich gezeigt hatte, daß die Methylester der Stearinsäure und Palmitinsäure, letzterer bei 415 bis 418°, ersterer bei 442 bis 443° unter einem Drucke von 747 mm fast unzer setzt übergehen.

Es wurden drei Fraktionen aufgefangen. Vor 420° ging fast nichts über. Das Destillat lieferte nach dem Verseifen etwas Palmitinsäure. Die Hauptmenge ging bei 420 bis 425° über, eine kleine Menge bei 425 bis 450°. Der nicht unbeträchtliche, schwach bräunliche Destillationsrückstand lieferte nahezu reine Carnaubasäure.

Die beiden überdestillierten Mittelfractionen wurden einzeln verseift und die abgeschiedenen Säuren umkrystallisiert; sie schmolzen gleichermaßen bei 53 bis 58·5°. Es hatte somit dieser Trennungsversuch zu keinem Resultate geführt.

Auch mit Bariumacetat und Bleiacetat, die jetzt versucht wurden, konnten keine Erfolge erzielt werden.

Deshalb wurde wieder zur Fraktionierung mittels der Lithiumsalze geschritten.

20 g des Säuregemisches wurden in Alkohol gelöst, dessen Menge so bemessen war, daß die Lösung auch nach dem Erkalten vollkommen klar blieb. Nunmehr wurde fraktioniert, mit Lithiumacetat gefällt und nach jeder Fällung die entstandene Essigsäure mit etwas Ammoniak abgestumpft.

Die drei ersten Fällungen wurden mit so wenig Reagens vorgenommen, daß jede von ihnen nur zirka 0·5 bis 1·0 g ausmachte.

Vor der Zersetzung der Salze, die ja nicht vollkommen alkoholfrei zu bekommen waren, wurde unter Zusatz von Kalilauge gekocht und die Zersetzung mit Mineralsäure erst vorgenommen, nachdem aller Alkohol verflüchtigt war. Nur so konnte einer partiellen Veresterung vorgebeugt werden.

Nunmehr wurden noch drei größere und eine kleinere Fraktion gefällt. Als noch ungefähr die Hälfte der Säuren in Lösung war, bewirkte weiterer Lithiumacetatzusatz keine Abscheidung mehr.

Durch Verdampfen des Alkohols aus der Lösung und Ersatz desselben durch angesäuertes Wasser wurde die in Lösung

gebliebene Säure gefällt. Sie schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $59^{\circ}$ , nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther unter Tierkohlezusatz, nunmehr konstant bei  $61.5$  bis  $62^{\circ}$ . Sie bildete schöne, perlmutterglänzende Blättchen und war allen Eigenschaften nach mit Palmitinsäure identisch. So blieb der Mischungsschmelzpunkt mit einer Probe reiner Palmitinsäure unverändert und auch die Titration ergab den erwarteten Zahlenwert.

$0.9537\text{ g}$  verbrauchten zu ihrer Neutralisation  $31.35\text{ cm}^3$  Lauge. Index  $0.12003$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
Säurezahl.....	220.9	219.1
Molekulargewicht .	254.2	256.2

Der Schmelzpunkt der aus den einzelnen Fraktionen der Lithiumsalze gewonnenen Säuregemische war:

I.....	$53.5$ bis $54.5^{\circ}$
II.....	$43^{\circ}$
III.....	$45^{\circ}$
IV.....	$51^{\circ}$
V.....	$55^{\circ}$
VI.....	$56^{\circ}$
VII.....	$56.5^{\circ}$ .

Die erste Fällung war sehr gering. Da anzunehmen war, daß sie aus Carnauba- und Palmitinsäure bestehe, wurde ein Gemisch aus diesen beiden Säuren vom Schmelzpunkte  $54.5^{\circ}$  dargestellt. Der Mischungsschmelzpunkt mit der Fraktion I lag bei  $54^{\circ}$ . Sonach hatte keine Depression stattgefunden und die oben gegebene Ansicht über die Zusammensetzung dieser Fraktion erscheint begründet. Die Fraktionen IV bis VII wurden vereinigt und in drei Partien mit Lithiumacetat gefällt. In der Mutterlauge verblieb wieder ungefähr die Hälfte der Säuren als leicht lösliches Lithiumpalmitat, das mit aller Schärfe charakterisiert wurde.

Die Schmelzpunkte der aus den drei Lithiumsalzfraktionen — es sei erwähnt, daß bei den Fraktionierungen immer jede



Partie noch für sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde, um sie von Mutterlauge zu befreien — erhaltenen Säuren waren jetzt:

<i>a</i> .....	57°
<i>b</i> .....	56°
<i>c</i> .....	55°

Fraktion *a* krystallisierte aus Alkohol in langen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 57°. Ihre Menge war sehr gering. Die Fraktionen *b* und *c* wurden wieder vereinigt und mit Lithiumacetat gefällt. Es resultierte wieder ein schwerer löslicher Anteil, der die Säure vom Schmelzpunkt 57° ergab und in Lösung fand sich das Salz der Palmitinsäure.

Zuletzt wurden die Fraktionen II und III, und zwar gemeinsam verarbeitet. Der auffallend niedrige Schmelzpunkt dieser Fraktionen ließ von vornherein auf eine kompliziertere Zusammensetzung derselben schließen. Die nähere Untersuchung bestätigte denn auch diese Vermutung.

Mit Lithiumacetat wurde eine mäßig starke Fällung erhalten, die nach dem Umkrystallisieren und Zerlegen eine Säure vom konstanten Schmelzpunkt 57° ergab. Die löslichen Lithiumsalze lieferten ein Säuregemisch, das stark nach niedrigeren Fettsäuren roch.

Um derartige Substanzen zu isolieren, wurde die heiße, alkoholische Lösung mit Bariumacetat versetzt und heiß filtriert.

Der Niederschlag bestand, wie leicht zu konstatieren war, aus reinem palmitinsäuren Barium.

Die Mutterlauge wurde konzentriert. Nach dem Erkalten wurden schöne Blättchen erhalten, die nach vorhergehender Reinigung in Salzsäure gelöst wurden. Die trübe Flüssigkeit wurde nunmehr mit Äther ausgeschüttelt, der eine krystallinisch erstarrende Säure vom Schmelzpunkt 26 bis 28° hinterließ.

Der namentlich in der Hitze hervortretende charakteristische Geruch der Säure sowie derjenige ihres mittels Schwefelsäure und Alkohol dargestellten Äthylesters, der Schmelzpunkt und das Verhalten der Salze ließen mit Bestimmtheit das Vorliegen von Caprinsäure vermuten.

Unter dem Mikroskop zeigte die Säure, ebenso wie reine Caprinsäure, große, übereinandergeschobene, rhombische Tafeln.



Auch das Bariumsalz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte dasselbe mikroskopische Bild wie das gleichermaßen dargestellte Salz der Vergleichssubstanz.

Endlich schmolz ein Gemisch unserer Säure mit einem bei 31° schmelzenden Präparat von Caprinsäure bei 29 bis 31°.

Es ist damit das Vorhandensein von Caprinsäure, in allerdings geringer Menge, im Kaffeebohnenöl nachgewiesen. Caprinsäure ist bereits wiederholt, so im Fette des Fieberbusches (*Lindera Benzoin*)<sup>1</sup> und im Kokosnußöl aufgefunden worden. Als Kaliumsalz wird sie im Wollfett, als Glycerid in der Kuh- und Ziegenbutter beobachtet.

Die Säure vom Schmelzpunkt 57° ließ sich weder durch Umkrystallisieren noch durch partielles Fällern mit Lithiumacetat weiter zerlegen. Sie lieferte einen Methylester, der bei 30° schmilzt. Das Magnesiumsalz schmilzt bei 137 bis 142° und läßt sich aus Alkohol krystallisieren.

Die Titration ergab die nachfolgenden Zahlen:

0.5771 g verbrauchten zur Neutralisation 17.4 cm<sup>3</sup> Lauge. Index 0.12002.

Säurezahl . . . . . 203.1

Molekulargewicht . . . . . 276.4

Diese Daten führen zur Formel C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>COOH, welche verlangt:

Säurezahl . . . . . 207.7

Molekulargewicht . . . . . 270.2

Säuren vom angegebenen Schmelzpunkt und der gleichen Formel sind schon wiederholt beobachtet worden, aber seit den Zeiten der alten »Margarinsäure« herrscht gegen alle Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl, soweit es sich auf die Konstatierung derselben in Naturprodukten handelt, ein gewisses Mißtrauen.

So hat man auch der zuerst von Gérard<sup>2</sup> im Fette von *Datura Stramonium* aufgefundenen und Daturinsäure genannten Säure, die dann auch Nördlinger<sup>3</sup> unter den festen

<sup>1</sup> Caspari, Am., 27, 291 (1902).

<sup>2</sup> C. r., 111, 305 (1890).

<sup>3</sup> Z. angew., 1892, 110.

Fetten des Palmöls, Stange und Holde im Olivenöl,<sup>1</sup> Kreis und Hafner<sup>2</sup> im Schweinefett angetroffen haben, die Existenz abgesprochen.<sup>3</sup>

Neuerdings gibt übrigens wieder Serger<sup>4</sup> an, sie im Extractum Tanaceti, dem Extrakte der Blüten des Rainfarns, aufgefunden zu haben.

Unsere Säure war, wie jene Nördlinger's, in kaltem Alkohol leichter löslich als Palmitinsäure, das Lithiumsalz dagegen ist, wie aus Vorstehendem hervorgeht, viel schwerer löslich. Sie krystallisiert in langen, feinen, meist strahlig gruppierten Nadeln.

Um uns von der Einheitlichkeit und Individualität der Daturinsäure zu überzeugen, haben wir noch ihren Mischungsschmelzpunkt mit einem Stearin-Palmitinsäuregemisch und einem Carnauba-Palmitinsäuregemisch, die wir auf den gleichen Schmelzpunkt (57°) gebracht hatten, bestimmt. In beiden Fällen wurde der Schmelzpunkt sehr bedeutend (um zirka 9°) herabgedrückt.

Die Daturinsäure ist im Kaffeebohnenöl nur in kleiner Menge, 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ %, vorhanden.

Es wurden nun die Mutterlaugen von der Reinigung der Carnaubasäure, ganz ebenso, wie weiter oben angegeben ist, fraktioniert; dabei konnten nur Carnauba- und Palmitinsäure gefunden werden. Von Stearinsäure, nach der hier wie während der ganzen Untersuchung aufs eifrigste gefahndet wurde, ließ sich keine Spur finden.

#### **Verarbeitung der Hauptfraktion II der Lithiumsalze.**

Da mit Bestimmtheit anzunehmen war, daß in dieser Fraktion ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Säuren vorliege, wurden verschiedene Versuche gemacht, um die diversen hierfür bekannten Verfahren auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen.

Als beste hat sich hierbei die Methode von Farnsteiner<sup>5</sup> erwiesen, welche eine Modifikation der alten Varrentrapp'schen

<sup>1</sup> B., 34, 2402 (1901).

<sup>2</sup> B., 36, 2770 (1903).

<sup>3</sup> Holde, B., 38, 1247 (1905).

<sup>4</sup> Dissert. Jena 1909, 43.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. Unters. Nahr. Genußm., 1898, 390.

Trennungsmethode darstellt, bei der an Stelle von Äther, respektive nach Twitschel Petroläther, Benzol als Lösungsmittel für die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren Anwendung findet.

Die Lithiumsalze der Fraktion II wurden also in der Mutterlauge vom Umkrystallisieren der ersten Fraktion gelöst und durch Fällern mit Bleiacetat in die Salze verwandelt. Letztere wurden in einem Kolben im Kohlendioxydstrome getrocknet und dann mit Benzol ausgekocht. Es ist dabei nicht notwendig und auch nicht empfehlenswert, so viel Benzol zu nehmen, daß in der Hitze alles in Lösung geht, man nimmt vielmehr nur so viel Lösungsmittel, daß die an der Gefäßwand zuerst angeschmolzenen klebrigen Bleisalze pulverig werden, und läßt dann über Nacht die gelösten gesättigten Bleisalze wieder auskrystallisieren. Je tiefer dabei die Temperatur gehalten wird, desto vollständiger ist natürlich die Fällung. Wir haben die Temperatur stets unter  $10^{\circ}$  gehalten.

Die Filtration bietet gar keine Schwierigkeiten. Der Rückstand wird in ganz gleicher Weise nochmals mit siedendem Benzol behandelt usf.

Die ungelöst gebliebenen Bleisalze wurden nunmehr mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Wasser umgeschmolzen. Dann wurde unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb sehr bald bei  $62^{\circ}$  konstant und das Verhalten der in prächtigen Blättchen krystallisierenden Substanz ließ es zweifellos erscheinen, daß hier reine Palmitinsäure vorlag. Ein Mischungsschmelzpunkt und die Titration erhärteten diese Diagnose.

1.2491 g neutralisierten  $40.8 \text{ cm}^3$  Lauge. Index: 0.12002.

	Gefunden	Berechnet
Säurezahl.....	220.2	219.1
Molekulargewicht ...	255.5	256.2

Die gesättigten Anteile dieser Fraktion bestehen demnach ausschließlich aus Palmitinsäure.

Die ungesättigten Säuren wurden aus der benzolischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Benzollösung wurde bis zum Verschwinden



der Chlorreaktion ausgewaschen, filtriert und das Benzol im Kohlendioxydstrom abdestilliert. Die zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren erwiesen sich als mit den Säuren der Fraktion III identisch und wurden daher wie die letzteren verarbeitet.

### **Untersuchung der ungesättigten Säuren (Fraktion III).**

Um zunächst einen Einblick in die Zusammensetzung dieses Anteiles zu gewinnen, haben wir die Elaidinprobe vorgenommen.

5 g der Säuren wurden mit 5 cm<sup>3</sup> 25prozentiger Salpetersäure und 0.5 g Kupfer zusammengebracht und in einem Becherglas durch fließendes Wasser gekühlt. Ein gleicher Versuch wurde mit reiner Ölsäure, ein dritter mit dem unzerlegten Kaffeebohnenöl angesetzt.

Nach dreistündigem Stehen war die Ölsäure vollkommen hart und fest geworden, die beiden anderen Proben dagegen hatten sich bloß in dünnteigige Massen verwandelt. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß nur wenig an Säuren der Ölsäurereihe in dem Bohnenöl enthalten sein könne.

Mit einem weiteren Teile der Fettsäuren wurde die sogenannte Hexabromidprobe auf Säuren der Linolensäurereihe ausgeführt. Die Probe verlief negativ — somit sind auch Säuren mit mehr als zwei Doppelbindungen nicht vorhanden.

Die ungesättigten Säuren als solche zu isolieren, wäre in unserem Falle außerordentlich schwierig gewesen; wir haben deshalb leicht erkennbare und charakteristische Derivate derselben dargestellt, und zwar die korrespondierenden gesättigten Oxysäuren und die gesättigten Bromfettsäuren.

### **Oxydation der ungesättigten Säuren.**

Je 100 g der flüssigen Säuren wurden in überschüssiger Kalilauge gelöst, die Lösung auf 6 l verdünnt und in der Kälte 4300 bis 4500 cm<sup>3</sup> einer kalten zweiprozentigen Permanganatlösung so lange zufließen gelassen, bis die anfänglich sofort eintretende Entfärbung langsamer zu werden beginnt.

Den ausgeschiedenen Braunstein muß man nun zur Auflösung bringen, was uns, besser als mit Oxalsäure und



Schwefelsäure, so gelang, daß wir in die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit die notwendige Menge festen, gepulverten Bisulfits eintrugen.

Die so isolierten, rein weißen Oxysäuren wurden abfiltriert. Sie bildeten eine leicht zu trocknende, pulverige Masse. Im Extraktionsapparate mit Äther behandelt, gaben sie an die ersten Auszüge geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials ab. Die weiteren Auszüge wurden für sich eingedampft. In ihnen war die Dioxystearinsäure zu suchen, die aus ursprünglich vorhandener Ölsäure sich gebildet haben mußte. Das Rohprodukt wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es den konstanten Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  annahm. Für die Dioxystearinsäure werden die Schmelzpunkte  $136^{\circ}$  (Saytzeff),  $134^{\circ}$  (Albitzky), 132 bis  $133^{\circ}$  (Lewkowitsch) und  $131.5$  bis  $132^{\circ}$  (Le Sueur) angeführt. Hazura beschreibt die Krystallform dieser Säure sehr eingehend und benutzte sie auch als Identifizierungsmittel. Die schönsten Krystalle erhielten wir durch Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol: rhombische Blättchen mit zum Teil abgestumpften Ecken; genau die Form, die auch Hazura beschreibt.

Die Menge der Dioxystearinsäure, die wir erhalten haben, war sehr gering.

Den Rückstand, der an Äther nichts mehr abgab, nach der Vorschrift Hazura's mittels Wasser in Lösung zu bringen, ist unzweckmäßig und zeitraubend, denn die Sativinsäure, welche die Hauptmasse dieses Produktes ausmacht, ist in Wasser sehr schwer löslich.

Man arbeitet besser mit 30prozentigem Alkohol, der beim Erkalten reichliche Mengen eines schwach gelbstichigen Krystallpulvers ausfallen ließ. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig, Alkohol verschiedener Verdünnungsgrade und Wasser konnte der Schmelzpunkt nicht über  $158$  bis  $160^{\circ}$  gebracht werden.

Da mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß der Säure noch Produkte einer weitergehenden Oxydation (Azelainsäure) beigemennt seien, wurde die Säure mit Kalilauge neutralisiert und durch Fällern mit Bariumchloridlösung daraus das Bariumsalz bereitet, das in Wasser unlöslich ist.

Durch Auskochen mußten eventuell beigemengte fettsaure Salze sich entfernen lassen. Die schließlich regenerierte Säure schmolz aber wieder bei 158 bis 160°, es war also auf diese Weise keine Reinigung erzielt worden, oder, was vielleicht richtiger ist, die von uns erhaltene Sativinsäure bildete eine niedrig schmelzende Modifikation.

Nach Lewkowitsch<sup>1</sup> scheinen ja mehrere Modifikationen dieser Säure zu existieren, was erklärt, warum der Schmelzpunkt der Substanz so verschieden<sup>2</sup> angegeben wird.

Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform stimmten übrigens mit den Angaben von Hazura überein (aus Wasser mikroskopische Nadeln oder Prismen mit aufgesetzten kurzen Pyramiden).

Auch die Titration ergab den für eine Säure der Formel  $C_{17}H_{21}O_4COOH$  berechneten Wert:

1.2118 g neutralisierten 28.8 cm<sup>3</sup> Lauge. Index 0.12002.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}O_4COOH$
Säurezahl.....	160.3	161.2
Molekulargewicht ...	350.0	348.2

Die aus dem Bariumsalz regenerierte Säure war nach dem Umkrystallisieren aus 30prozentigem Alkohol vollkommen farblos und aschefrei.

Aus dem Filtrate der Dioxystearinsäure und der Sativinsäure konnte nur noch eine geringe Menge einer in Äther vollkommen löslichen, amorphen, braunen Substanz gewonnen werden, die sicher keine Linusinsäure enthielt. Somit ist der Ausfall der Hexabromidprobe bestätigt.

### Bromierung der ungesättigten Fettsäuren.

Obwohl schon durch die Auffindung der Dioxystearinsäure und der Sativinsäure die ursprüngliche Anwesenheit von (wenig) Ölsäure und (sehr viel) Linolsäure im Kaffeebohnenöl

<sup>1</sup> Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905, I, 140.

<sup>2</sup> Zwischen 152 und 174°.

erwiesen war, führten wir doch noch zur Bestätigung unserer Beobachtungen die Bromierung des ungesättigten Anteiles der Fettsäuren durch.

Je 30 g der Säuren wurden in Eisessig gelöst, auf nahezu 0° abgekühlt und mit kalter Brom-Eisessiglösung, die 35 g Brom enthielt, versetzt. Es trat die Abscheidung einer geringen kohligen Masse ein und etwas Bromwasserstoff wurde entwickelt. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde in heißes Wasser gegossen, der schmierige, dunkle Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, der bis auf geringe unschmelzbare, kohlige Massen alles aufnahm. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und konzentriert. Beim Erkalten schied sich eine gelblich gefärbte Substanz ab, deren ursprünglich bei 103° liegender Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Eisessig, Benzol und Aceton und zweimaliges Auskochen mit Petroläther auf 112 bis 113° stieg. Der Schmelzpunkt der Tetrabromstearinsäure wird zu 113 bis 114° angegeben. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanz stimmen ebenfalls vollkommen mit den entsprechenden Literaturangaben überein.

#### Analyse:

0·1188 g lieferten 0·1505 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$
Br.....	53·8	53·3

#### Titration:

1·0789 g neutralisierten 14·75 cm<sup>3</sup> Lauge. Index 0·12002.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$
Säurezahl.....	93·1	93·6
Molekulargewicht .	609·0	600·0

Aus den Mutterlaugen von der Tetrabromstearinsäure wurde ein bromhaltiges Öl isoliert, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Seine Menge war sehr gering. Offenbar lag hier die der Ölsäure entsprechende Dibromstearinsäure vor.



Das Kaffeebohnenöl enthält zirka 40% gesättigter Säuren, deren relative Mengen ungefähr die folgenden sind:

Carnaubasäure .....	10%
Daturinsäure .....	1 bis 1½%
Palmitinsäure .....	25 bis 28%
Caprinsäure .....	1½%

Die ungesättigten Säuren sind:

Ölsäure .....	2%
und Linolsäure .....	50%

## II. Über das Kaffeewachs.

Wie schon aus den älteren Untersuchungen hervorgeht und wie dies auch unsere Bestimmung des »Unverseifbaren« in einem Kaffeeöl aus Bohnen, die noch alle Bestandteile enthielten, beweist, ist im Petroläther-, Äther- oder Benzolextrakt der Bohnen außer dem fetten Öle noch ein höher schmelzendes Produkt von wachsartiger Konsistenz vorhanden.

Diese Substanz ist an der Oberfläche der Samen angereichert, vielleicht nur in den äußersten Zellschichten, oder als dünner Überzug der Bohnen.

Bei der Darstellung des coffeinfreien Kaffees wird diese Substanz als Nebenprodukt gewonnen und ist uns durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Direktors der Kaffeehandels-gesellschaft »Hag« in Bremen, Herrn Dr. Karl Wimmer, dem wir dafür zu bestem Danke verpflichtet sind, in großen Quantitäten zur Verfügung gestellt worden.

Das rohe »Kaffeewachs« bildet eine deutlich nach Caprinsäure riechende, ziemlich harte Masse, die sich unschwer pulvern läßt und an Petroläther ungefähr die Hälfte seines Gewichtes (54%) an einem fetten Öl abgibt, das sich als vollkommen identisch mit dem eigentlichen Kaffeebohnenöl erwies.

Der in Petroläther fast unlösliche Rest bildet ein lichtbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver. Da es stickstoffhaltig war und zu vermuten stand, daß es noch Coffein enthalte,



wurde es energisch mit Wasserdampf behandelt und noch dreimal in Eisessig gelöst, aus dem es beim Erkalten wieder als amorphes Pulver ausgeschieden wurde. Der wässrige Extrakt lieferte eine krystallinische Substanz, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz den Schmelzpunkt  $232^{\circ}$  zeigte und durch den Mischungsschmelzpunkt und die bekannten qualitativen Reaktionen mit Coffein als solches identifiziert werden konnte.

Das Kaffeewachs erwies sich nunmehr als stickstofffrei. Es wird von Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig in der Hitze leicht, etwas schwerer von Äther gelöst; in Ligroin ist es außerordentlich schwer löslich; aber aus keinem dieser, noch aus anderen versuchsweise angewendeten Lösungsmitteln war es krystallisiert zu erhalten.

Geschmolzen färbt es sich schwarz und läßt sich dann in lange, glänzende Fäden ausziehen. Es liefert sehr schön die sogenannten Phytostearinreaktionen. Außerdem zeigt es eine schöne Farbenreaktion (violettrot) beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, die auch recht empfindlich ist, wenn auch nicht so sehr wie die oben angegebenen.

Reaktionsfähige Atomgruppen ließen sich in der vollkommen neutral reagierenden Substanz nicht nachweisen.

### Oxydation des Kaffeewachses.

100 g des Produktes wurden fein gepulvert und gesiebt, hierauf so lange mit Wasser verrieben, bis vollkommene Benetzung eingetreten war. Dann wurden 100 g Ätzkali zugesetzt und am Wasserbade unter allmählichem Zusatze von 500  $cm^3$  Wasser eine halbe Stunde lang erwärmt. Dieses etwas umständliche Verfahren ist unbedingt notwendig, denn wenn man das Produkt weniger fein verteilt, so tritt beim Erwärmen mit Kali nur ein Schmelzen ein, die Masse klebt zusammen, schwimmt auf und wird von der Lauge nicht mehr angegriffen.

Bei gut geleiteter Operation bildet sich eine stark schäumende Emulsion, die beim Erkalten gelatiniert. Diese Emulsion wurde nun mit 5 l heißen Wassers verdünnt und so lange vierprozentige Permanganatlösung zufließen gelassen,

als diese momentan entfärbt wird. Es sind hierzu 325 g Permanganat notwendig.

Die Oxydation geht unter starkem Schäumen vor sich. Man läßt dann erkalten und saugt den Braunstein ab.

Das auf 3 l konzentrierte Filtrat wurde angesäuert und die ausgeschiedenen Säuren über der wässrigen Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die sehr spröde, braun gefärbte Ausscheidung getrocknet und im Extraktionsapparate mit Äther ausgekocht. Es ging eine sehr beträchtliche Menge in Lösung und der Äther hinterließ nach dem Abdampfen eine schwach gelb gefärbte, krystallinische Substanz, die über das Lithiumsalz, Chlorid und Methylester gereinigt wurde. Vor dieser Reinigung nur einmal aus Eisessig umkrystallisiert, zeigte die Säure den Schmelzpunkt  $76^{\circ}$ , nach der Reinigung unerwarteterweise den etwas niedrigeren von  $74^{\circ}$ . Dieser Schmelzpunkt sowie jener des Esters und die Eigenschaften der Säure sowohl wie ihrer Derivate wiesen auf das Vorliegen von Carnaubasäure hin, als welche die Substanz denn auch durch den Mischungsschmelzpunkt und die Titration erwiesen wurde.

1.7178 g neutralisierten  $35.1 \text{ cm}^3$  Lauge. Index: 0.12002.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOH}$
Säurezahl.....	153.3	152.4
Molekulargewicht .	366.0	368.4

Der Rückstand von der Ätherextraktion war leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ließ sich aber nicht krystallinisch erhalten.

Im Filtrate von diesen beiden Säuren konnten nur niedrige Fettsäuren (Buttersäure usf.), die wohl als Spaltungsprodukte der Carnaubasäure gelten dürfen und daher kein weiteres Interesse beanspruchen, aufgefunden werden.

Der Braunstein wurde in schwefliger Säure gelöst. Er hinterließ eine geringe Menge einer weißlichen, leicht schmelzenden Substanz von Alkoholcharakter, die mit Wasserdämpfen flüchtig war, aber nicht in zur näheren Charakterisierung genügender Menge erhalten wurde.

Auch bei der nunmehr ausgeführten Oxydation mit Salpetersäure und mit Natronkalk wurden keine anderen identifizierbaren Spaltungsprodukte außer der Carnaubasäure erhalten.

### Verseifung des Kaffeewachses.

Hatte auch das Erhitzen mit Natronkalk keinen krystallisierbaren zweiten Bestandteil ergeben, so war doch dabei neben der Carnaubasäure als Hauptreaktionsprodukt eine Substanz vom Charakter einer »Harzsäure« entstanden, so daß sich die Vermutung aufdrängen mußte, daß das »unverseifbare« Kaffeewachs entweder als Carnaubasäureester eines Harzalkohols oder als Harzsäureester des Carnaubylalkohols aufzufassen sei.

Nachdem zahlreiche, systematisch durchgeführte Verseifungsversuche gezeigt hatten, daß die Substanz durch wässrige Laugen nur äußerst schwer angegriffen wird, während sie in Berührung mit Mineralsäure vollkommen verkohlt, wurde endlich durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge unter Druck eine befriedigende Aufschließung erzielt.

100 g Kaffeewachs wurden in 1 l Alkohol gelöst und eine sehr konzentrierte wässrige Ätzkalilösung hinzugefügt, die 150 g Kalihydrat enthielt. Nach achttündigem Erhitzen im Autoklaven auf 150 bis 170° wurde in der bereits beschriebenen Weise die Aufarbeitung vorgenommen. Dabei wurden nahezu 50% Carnaubasäure, geringe Mengen von Zersetzungsprodukten und ein in Kali löslicher Körper als zweites Spaltungsprodukt erhalten.

Die Carnaubasäure ist also als solche und nicht als Alkohol in dem Wachsmoleküle vorgebildet. Der zweite Bestandteil dieser esterartigen Verbindung konnte bis jetzt, da er nicht krystallisiert zu erhalten war, nicht in einer zur Analyse genügend reinen Form erhalten werden, doch läßt sich auch so schon einiges zu seiner Charakterisierung anführen.

Was zunächst den Nachweis der Hydroxylgruppe in der Substanz anbelangt, so ist derselbe durch ihre Leichtlöslichkeit in Ammoniak und wässriger Lauge sowie durch die Darstellbarkeit einer Benzoylverbindung erbracht.



Zur Benzoylierung wurde die Methode von Schotten-Baumann benutzt. Das erhaltene, nunmehr in Alkalien unlösliche Produkt bildet ein braunes, amorphes Pulver. Während die ursprüngliche Substanz leicht in Alkohol und schwer in Chloroform und Benzol löslich war, zeigte das Benzoylderivat gerade das umgekehrte Verhalten. Die später zu erwähnenden Gerbstoffreaktionen waren auch nicht mehr zu konstatieren.

Zum Nachweis des Benzoylrestes wurde, nachdem wiederholt mit Alkohol und noch dreimal mit Petroläther ausgekocht worden war, um sicher alle anhaftende Benzoesäure zu entfernen, ein Teil der Probe mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol digeriert und nach dem Eingießen in Wasser der entstandene Benzoesäureester nachgewiesen, der Rest wurde mit methylalkoholischer Lauge verseift. Nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler wurde der Alkohol verdampft und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die abgespaltene Säure mit Wasserdampf übergetrieben, das alkalisch gemachte Filtrat eingengt, angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand sublimiert. Er erwies sich als reine Benzoesäure.

Löst man den hydroxylhaltigen Körper in Lauge und setzt festes Alkali zu, so fällt die dunkelgefärbte Kaliumverbindung fast vollständig aus. Sie ist in Wasser klar löslich, läßt sich nicht entfärben und nicht krystallisieren. Durch Zusatz von Säuren wird die ursprüngliche Substanz regeneriert. Diese zeigt nun nachfolgende Reaktionen. Mit wässrigem Eisenchlorid erhält man einen braunschwarzen Niederschlag. Die sehr verdünnte (alkoholische) Lösung liefert mit alkoholischer Eisenchloridlösung anfänglich eine gelbgrüne Färbung, dann ebenfalls einen braunen Niederschlag. Mit Kaliumbichromat erhält man eine braungelbe Fällung, mit Bleiacetat einen graubraunen Niederschlag. Die wenig gefärbte, stark verdünnte alkoholische Lösung färbt sich beim Versetzen mit Kali dunkel. Beim Schütteln mit Luft nimmt die Intensität dieser Färbung zu.

Alle diese Reaktionen sind auch für die Gerbstoffe charakteristisch. Bedenkt man noch die übrigen Eigenschaften der Substanz: Unfähigkeit zu krystallisieren, unscharfer Schmelzpunkt, Unlöslichkeit des Kaliumsalzes in Lauge, Fähigkeit des



Esters, im geschmolzenen Zustande sich zu glänzenden Fäden ausziehen zu lassen und Schwerverseifbarkeit dieses Esters, so wird man in der Substanz einen Vertreter der von Tschirch als Tannole bezeichneten Harzalkohole erkennen und das Kaffeewachs wird als Ester dieses Tannols, als Tannolresin zu bezeichnen sein.

Die schon weiter oben erwähnte Phytostearinreaktion und die Reaktion mit alkoholischer Salzsäure zeigt das Tannol auch. Es ist uns nicht bekannt, ob solche Färbungen auch sonst bei Tannolen beobachtet werden; im entgegenstehenden Falle wäre anzunehmen, daß eine nicht isolierte Verunreinigung der Träger dieser Reaktionen sei.

Während die Säurekomponente der meisten Tannolresine der aromatischen Reihe angehört, liegt im Kaffeewachs ein Fettsäureester vor; ein »Aliphatoresin«, am ehesten dem Schellackharze zu vergleichen, dessen Komponente, die Aleuritinsäure, eine Dioxytridekylsäure ist.



# Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXIII. Abhandlung:

## Über Trimellithsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., Heinrich Felix Perndanner  
und Otto Auspitzer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

### Einleitung.<sup>1</sup>

Es schien von Interesse, die von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren auch an einer Tricarbonsäure zu prüfen. Am vielseitigsten konnte die Prüfung an einer Tricarbonsäure mit drei ungleichwertigen Carboxylen erfolgen, da dann drei Mono- und drei Diestersäuren möglich sind. Die Wahl fiel auf die Trimellithsäure (1,2,4-Benzoltricarbonsäure). Diese Wahl hat sich nicht als besonders zweckmäßig erwiesen. Zwar ist es schließlich auf Grund der Veresterungsregeln gelungen, alle möglichen Ester darzustellen; aber es haben sich große Schwierigkeiten eingestellt. Eine dieser Schwierigkeiten beruht darauf, daß die Carboxyle der Trimellithsäure (insbesondere die in den Stellungen 1 und 2) sich nicht sehr verschieden verhalten. Die Folge davon ist, daß die Reaktionen sehr unglatt verlaufen und man meistens alle möglichen Ester nebeneinander erhält. Die

---

<sup>1</sup> Von Rud. Wegscheider.

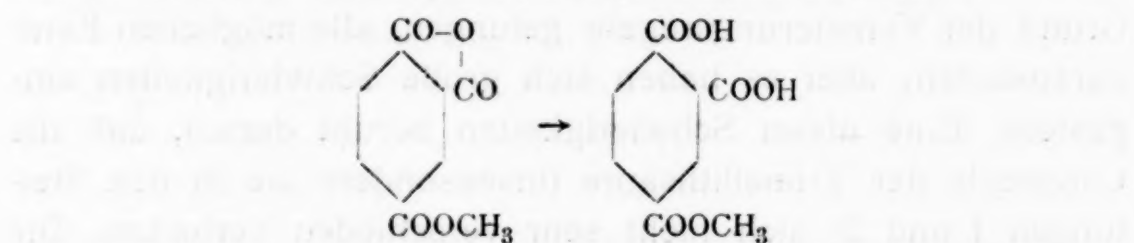
zweite Schwierigkeit besteht darin, daß die Methylester größtenteils Eigenschaften haben, die für die Trennung und Identifizierung sehr ungünstig sind, nämlich die Fähigkeit, in unerwartet großem Umfang Mischkrystalle zu bilden, und zum Teil sehr geringe Krystallisationsgeschwindigkeit.

Die Bildung von Mischkrystallen äußert sich z. B. in dem Fehlen deutlicher Schmelzpunktserniedrigungen bei Gemischen von Trimellithsäure, 1- und 2-Monomethylestersäure und in der Schwierigkeit, solche Gemische durch Umkrystallisieren zu trennen. Letzteres erschwert die Trennung der Produkte, ersteres die Identifizierung der bei den Trennungsoperationen erhaltenen Fraktionen. Infolge dieses Umstandes mußten z. B. die Fraktionen von 1- und 2-Monomethylestersäure immer durch Titration auf einen Gehalt an Trimellithsäure geprüft werden.

Geringe Krystallisationsgeschwindigkeit tritt insbesondere bei der 1,4- und 2,4-Diestersäure auf. Nach ihrer Zusammensetzung ist es wahrscheinlich, daß sie krystallisierende Stoffe von gar nicht sehr tiefem Schmelzpunkte sind. Die genannten Diester sind ja carboxylierter Tere- und Isophtalsäuredimethylester. Terephtalsäureester schmilzt bei  $140^{\circ}$ , Isophtalsäureester bei  $68^{\circ}$ . Durch Einführung des Carboxyls sollten die Schmelzpunkte eher steigen als fallen. Nichtsdestoweniger konnten die genannten Trimellithsäuredimethylester nur als Sirupe erhalten werden; nur zweimal ist vielleicht einer derselben krystallisiert erhalten worden.

#### Konstitution der Ester.

Die Konstitution der 4-Monoestersäure ergab sich daraus, daß sie aus dem Ester der Trimellithanhydrosäure, dessen Formel selbstverständlich ist, durch Wasser entstand:

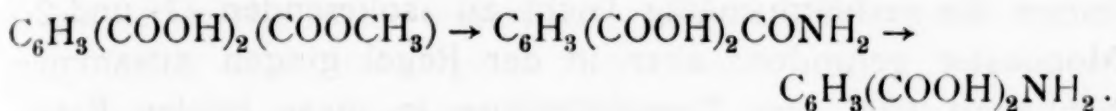


Die Konstitution der beiden anderen Monoester ergab sich durch Überführung in die zugehörigen Amidsäuren,<sup>1</sup> welche

<sup>1</sup> Die dritte Trimellith(-4-)monoamidsäure haben wahrscheinlich Bogert und Renshaw (Chem. Zentr., 1908, II, 1026) in Händen gehabt.



durch die Einwirkung von Brom und Alkali in Aminoiso- und -terephthalsäure übergeführt wurden; letztere wurden in Form ihrer Dimethylester identifiziert:



Der Umstand, daß die 1-Estersäure eine substituierte Iso-phthalsäure, die 2-Estersäure eine substituierte Terephthalsäure ist, drückt sich auch darin aus, daß erstere in Wasser viel löslicher ist als letztere.

Die Konstitution der Diestersäuren ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Kohlendioxydabspaltung durch Erhitzen ihrer Kalisalze. Die 1,2-Diestersäure liefert (bei der Destillation unter Zusatz von Kalk) Phthalsäureanhydrid, die 2,4-Diestersäure *i*-Phthalsäureester, die 1,4-Diestersäure Terephthalsäureester.

Mit den so ermittelten Konstitutionsformeln steht im Einklang, daß die 1,2-Diestersäure unzersetzt destillierbar ist. Dagegen scheinen alle Estersäuren, in denen das Carboxyl in 4 verestert ist, Trimellithanhydrosäuremethylester zu geben. Die 1- und 2-Monomethylestersäure geben bei der Destillation Trimellithanhydrosäure.

#### Verlauf der Veresterungen und Verseifungen.

Von den Carboxylen der Trimellithsäure sind die in 1 und 2 diejenigen, welche sogenannten »sterischen Hinderungen« ausgesetzt sind. Diese beiden haben auch wegen der gegenseitigen *o*-Stellung viel stärker saure Eigenschaften als das Carboxyl in 4. Untereinander unterscheiden sie sich nur wenig. Immerhin ist aber das Carboxyl in 1 das stärker saure, da die Carboxylgruppe in *p*-Stellung stärker negativierend wirkt als die in *m*-Stellung.<sup>1</sup>

Für die **Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure** bei Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren sollten die »sterischen Hinderungen« bestimmend sein. Es ist daher zu erwarten, daß von den Monoestern die 4-Estersäure am reichlichsten auftritt, von den Diestersäuren der 1,4- und

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 290 (1902).

2,4-Diester. Eine ganz direkte Bestätigung dieser Erwartung durch die Versuche liegt nicht vor, weil gerade die zu erwartenden Stoffe nicht getrennt werden konnten. Es wurden immer die verhältnismäßig leicht zu isolierenden (1- und 2-) Monoester gefunden; aber in der Regel gingen zusammen höchstens 10% der Trimellithsäure in diese beiden Estersäuren über. Nur ein Versuch (Einwirkung von Methylalkohol ohne Katalysator bei 100°) lieferte einmal über 20% 1- und 2-Estersäure; aber eine Wiederholung hat eine viel kleinere Ausbeute geliefert und es muß daher als möglich erachtet werden, daß die hohe Ausbeute durch unvollständige Reinigung vorgetäuscht wurde.

Die Isolierung der 4-Estersäure scheint mit den bisher angewendeten Methoden nur möglich zu sein, wenn die Einwirkung so gelinde ist, daß nur wenig Diester entstehen. Es wurde nämlich durch Kochen von Trimellithsäure mit Methylalkohol im offenen Gefäß in 30prozentiger Ausbeute eine Fraktion erhalten, welche wahrscheinlich in der Hauptsache 4-Monoestersäure war, aber leider damals nicht genügend vollständig untersucht wurde.

Daß aber die Veresterung der Trimellithsäure in erster Linie überwiegend am Carboxyl 4 erfolgt, wird dadurch ziemlich sichergestellt, daß die Sirupe, welche man bei dieser Reaktion gewöhnlich als Hauptprodukt erhält, bei der Destillation reichliche Mengen von Trimellithanhydrosäureester geben. Ferner kann man sagen, daß diese Gemische 1,2-Diestersäure nur in untergeordneter Menge enthalten können. Denn sie konnte nicht abgeschieden werden, während dies aus an dieser Estersäure reichen Gemischen (wie sie durch Verseifung des Neutralesters erhalten werden) leicht gelingt.

Die Veresterung der 1- und 2-Monoestersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff beweist viel augenfälliger, daß in der Tat das Carboxyl 4 viel leichter verestert wird als die beiden anderen. Würde es umgekehrt sein, so müßte in beiden Fällen als Hauptprodukt 1,2-Diestersäure entstehen. Diese bildet sich aber nur in geringer Menge. Die Hauptprodukte sind die 1,4-, beziehungsweise 2,4-Diestersäure, die durch Veresterung in 4 entstehen. Auf diesem Überwiegen der

Veresterung in 4 beruhte überhaupt die Möglichkeit, die 1,4- und 2,4-Diestersäure rein darzustellen.

Bei der **unvollständigen Verseifung des Neutralesters** sollen ebenfalls die »sterischen Hinderungen« bestimmend sein. Daher soll überwiegend zuerst das Carboxyl in 4 verseift werden und demgemäß 1,2-Diestersäure entstehen, die bei weiterer Verseifung 1- und 2-Monoestersäure liefern kann. Der Versuch steht damit im Einklang. Die Drittelveifung des Neutralesters liefert in verhältnismäßig guter Ausbeute die 1,2-Diestersäure, allerdings (was ja zu erwarten ist) neben Sirupen, die wahrscheinlich noch weitere 1,2-Diestersäure neben den beiden anderen Diestersäuren enthalten. Ein nicht unerheblicher Teil des Neutralesters bleibt unverseift, während andererseits auch 1- und 2-Monoestersäure auftreten.

Die **Halbverseifung des 1,2-Diesters** gibt viel mehr 2-Monoestersäure als 1-Monoestersäure. Es wird also bei dieser Reaktion, bei der die sterische Hinderung keinen Ausschlag gibt, überwiegend das stärker saure Carboxyl verseift.

Bei der **Anlagerung von Methylalkohol an den Anhydridring** der Trimellithanhydrosäure ist wegen des geringen Unterschiedes im sauren Charakter der Carboxyle 1 und 2 Veresterung an beiden Stellen zu erwarten. Damit steht der Versuch im Einklang; allerdings scheint daneben auch 4-Estersäure entstanden zu sein, so daß also nicht bloß Aufspaltung des Anhydrids, sondern auch direkte Veresterung des freien Carboxyls stattgefunden hat. Es wäre ferner zu erwarten, daß die 1-Estersäure etwas vorwiegt. Indes sind die Trennungsmethoden nicht genau genug, um sagen zu können, ob der Versuch dieser Erwartung entspricht oder nicht.

Ganz ähnlich soll der Anhydroester mit Methylalkohol ein Gemisch von 1,4- und 2,4-Diestersäure geben. Dieser Vorhersage entspricht es, daß ein Sirup erhalten wurde, aus dem reine Substanzen nicht abgeschieden werden konnten.

Bei der **Einwirkung von Jodmethyl auf saure Silbersalze** ist ebenfalls die Bildung von 1- und 2-Monoestersäure zu erwarten (wobei die erstere etwas vorwiegen soll), wenn man Monosilbersalz anwendet, ferner die Bildung von 1,2-Diestersäure aus dem Disilbersalz. Auch hiermit stehen die Versuche



im Einklang. Insbesondere ist der Umstand, daß aus dem Reaktionsprodukt des Disilbersalzes die 1,2-Diestersäure überhaupt in größerer Menge isoliert werden konnte, ein Beweis dafür, daß sie gegenüber den beiden anderen Diestersäuren überwog.

Somit steht das Verhalten der Trimellithsäure, soweit dies bei der Schwierigkeit der Trennung ihrer Reaktionsprodukte beurteilt werden kann, mit den von mir aufgestellten Regeln im Einklang.

### Versuche.

Die Versuche sind von den Herren Perndanner und Auspitzer ausgeführt. Der Anteil der beiden Herren ist durch ein den betreffenden Abschnitten vorgesetztes P. oder A. gekennzeichnet.

Herr Perndanner konnte seine Versuche zum Teil mit Hilfe von Mitteln ausführen, die Herr Dr. I. Klimont dem einen von uns für solche Zwecke zur Verfügung gestellt hatte. Es sei daher Herrn Dr. Klimont hierfür bestens gedankt.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, daß man unter den Reaktionsprodukten auch die Ester der Isophtalsäure antreffen könnte, wurden auch diese für Vergleichszwecke dargestellt.

### Methylester der Isophtalsäure.

(A.) Der bei 68° schmelzende Dimethylester ist bekannt.<sup>1</sup> Seinen Siedepunkt habe ich zu 124° (12 mm) gefunden.

Über die Methylestersäure liegt nur eine Angabe von H. Meyer vor,<sup>2</sup> der zufolge der Dimethylester durch Halbverseifung einen bei 126° schmelzenden sauren Ester geben soll. Eine Analyse ist nicht angegeben. Die Schmelzpunktangabe ist wohl ein Schreibfehler. Denn die *i*-Phtalmethylestersäure schmilzt bei 167 bis 169°. Sie kann sowohl durch Halbverseifung des Neutralesters als, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch Veresterung der Säure erhalten werden.

Durch Halbverseifung wurde neben wenig unverändertem Neutralester durch Umkrystallisieren der sauren Reaktionsprodukte aus Benzol außer *i*-Phtalsäure und Mischfraktionen

<sup>1</sup> Ador und V. Meyer, Ber. Deutsch. ch. Ges., 4, 262 (1871); Baeyer, Ann. Chem. Pharm., 166, 340 (1873), Ber. Deutsch. ch. Ges., 31, 1404 (1898); Einhorn und Göttler, Ber. Deutsch. ch. Ges., 42, 4847 (1909).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 437 (1901).



eine Fraktion vom Schmelzpunkt 163 bis 167° erhalten, die sich bei der Titration als Estersäure erwies.

0.0925 g verbrauchten 5.4 cm<sup>3</sup> 0.09258 n.-Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. 185, ber. für  $C_9H_8O_4 = C_6H_4(COOCH_3)(COOH)$  180.

Die Veresterung der *i*-Phtalsäure führt sehr leicht zum Neutralester. Kocht man mit einem Methylalkohol, der in 20 cm<sup>3</sup> 1 g HCl enthält, so entsteht fast nur Neutralester. Als 10 g *i*-Phtalsäure mit Methylalkohol, der 1% HCl enthielt, eine halbe Stunde gekocht, dann der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Benzol gekocht wurde, blieb *i*-Phtalsäure ungelöst. Beim Erkalten krystallisierten 0.5 g Estersäure aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 167 bis 169° schmolz. Die Mutterlauge gab 7 g Neutralester.

0.1870 g der Fraktion 167 bis 169° gaben nach Zeisel 0.2393 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 16.91, ber. für  $C_9H_8O_4 = C_8H_5O_3(OCH_3)$  17.23%.

### Darstellung der Trimellithsäure.

Die Darstellung geschah aus Kolophonium, im wesentlichen nach Schreder.<sup>1</sup>

(P.) Am zweckmäßigsten erwies sich folgendes Vorgehen. In einem Zehnliterkolben aus Jenaer Normalglas wurden 100 g fein zerriebenes Kolophonium französischer Herkunft<sup>2</sup> mit 2 l eines Gemisches von einem Raumteil Salpetersäure (Dichte 1.4) und zwei Raumteilen Wasser am Rundbrenner zum Kochen erhitzt. Die während der stürmisch eintretenden Reaktion<sup>3</sup> verdampfende Salpetersäure wurde durch einen Kühler oder ein langes Steigrohr zurückgehalten. Eine ausreichende Dichtung wurde in folgender Weise erzielt. Der Kolbenhals war am oberen Ende verdickt und flach abgeschliffen. Darauf wurde eine Asbestscheibe gelegt, welche an den aufliegenden Stellen mittels einer Feile rauh gemacht war. Durch die Scheibe war ein Loch gebohrt, welches enger war als das Steigrohr; in das Loch wurde das Steigrohr, welches 1 dm vom unteren Ende entfernt zu einer Kugel aufgeblasen war, so gesteckt, daß die Kugel auf der Asbestplatte auflag.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 172, 94 (1874).

<sup>2</sup> Die Oxydation des gewöhnlichen käuflichen Harzes benötigte die doppelte Zeit und gab nur 3 bis 4% Ausbeute.

<sup>3</sup> Das lästige Schäumen, welches sowohl hier wie beim schließlichen Einengen eintreten kann, läßt sich nach den Erfahrungen Auspitzer's durch Zusatz kleiner Mengen Paraffin größtenteils beseitigen.

War die stürmische Reaktion vorüber und das Kolophonium gelöst, so wurden Portionen von je  $600\text{ cm}^3$  Salpetersäure (sp. G. 1.4) und  $100\text{ g}$  Harz (und zwar die Salpetersäure vor dem Harz, nicht umgekehrt) zugegeben, bis im ganzen  $1\text{ kg}$  Kolophonium im Kolben war; das ist bei kräftiger Heizung in drei Tagen erreichbar. Diese Kolophoniumpartien zerschlägt man klein mit Rücksicht auf die Gefäße; feines Pulverisieren ist zwecklos, da die eingetragene Substanz auf der heißen Salpetersäure sofort zu einem dicken Brei schmilzt. Von Zeit zu Zeit wurde das Steigrohr entfernt, so daß Verdampfung eintrat und der Kolben nie mehr als zu zwei Dritteln gefüllt blieb. Es ist zweckmäßig, den Kolben über Nacht weiter zu erwärmen, da sich beim Abkühlen (besonders im Winter) leicht hartnäckig anhaftendes Harz am Boden absetzt, was bei neuerlichem Anwärmen ein Springen des Kolbens fast unvermeidlich macht.

Nachdem alles eingetragen ist, wird unter stetem Ersetzen der durch das Steigrohr verdampfenden Salpetersäure durch konzentrierte so lange weitergekocht, bis bei eintretender Aufhellung der ursprünglich braunroten Lösung eine heiß in kaltes Wasser gegossene Probe keine flockige Harzausscheidung, sondern nur eine milchige Trübung gibt, die beim Umrühren nicht flockig wird.

Ist dieser Zeitpunkt erreicht, was bei ununterbrochenem Kochen in 7 bis 8 Tagen geschieht, so wird der Salpetersäureüberschuß durch ein mit Asbestscheibendichtung wie früher aufgesetztes absteigendes Rohr so lange abdestilliert, bis sich nur mehr  $2000$  bis  $2500\text{ cm}^3$  im Kolben befinden. Das Schäumen, welches Schreder als Zeichen für die Beendigung der Destillation benutzt, tritt häufig schon bei  $4000\text{ cm}^3$  ein. Dann gießt man den noch heißen Kolbeninhalt in  $20\text{ l}$  Wasser und läßt bis zur vollständigen Klärung (24 bis 36 Stunden) stehen. Die klare Lösung dampft man dann in einer Porzellanschale auf  $1000$  bis  $1500\text{ cm}^3$  ein. Beim Erkalten scheidet sich dann ein dicker Krystallbrei ab; nach dreitägigem Stehen ist die Krystallisation beendet. Stärkeres oder schwächeres Konzentrieren schädigt die Ausbeute; bei zu starker Konzentration erhält man einen zähen Sirup, der unvollständig krystallisiert und zudem schwer abzusaugen ist. Über gute Leinwand ist der stark saure Krystallbrei leicht abzusaugen; man stellt die Krystalle über angefeuchteten Kalk ins Vakuum, wodurch die Salpetersäure entfernt und das Aufstreichen auf Tonplatten entbehrlich wird.

Die Trennung des Gemisches von Trimellithsäure und *i*-Phtalsäure durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist nicht ganz vollständig; Fraktionen, die den richtigen Schmelzpunkt der Trimellithsäure zeigten, gaben bei der Titration bisweilen ein zu hohes Äquivalentgewicht.

$0.2006\text{ g}$  (Schmelzp.  $216$  bis  $217^\circ$ ) verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator  $0.1532\text{ g}$  KHO.

Äqu.-Gew. gef.  $73.5$ , ber. für  $\frac{1}{3}\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$   $70.0$ , für  $\frac{1}{2}\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$   $83.0$ .

Auch beim Behandeln solcher Fraktionen mit kaltem Wasser scheint mit der Trimellithsäure etwas *i*-Phtalsäure in

Lösung zu gehen, da die so behandelte Säure noch immer ein zu hohes Äquivalentgewicht zeigte.

Die Ausbeute an Trimellithsäure betrug 6 bis 7% des Kolophoniumgewichtes, entsprach also der von Schreder angegebenen. Außerdem wurden 1 bis 1.5% *i*-Phtalsäure erhalten.

(A.) Aus den sirupösen Mutterlaugen, welche nach dem Abfiltrieren der auskrystallisierenden rohen Trimellithsäure zurückbleiben,<sup>1</sup> läßt sich noch weitere Säure gewinnen, wenn man den Sirup in Ammoniak löst, wobei die Hauptmenge in Lösung geht, und nach dem Abfiltrieren des ungelöst bleibenden Harzes mit Bariumchlorid fällt. Beim Zersetzen des so erhaltenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure scheiden sich harzige Produkte ab; der in Lösung gebliebene Teil wurde ausgeäthert. Der erste Ätherauszug enthielt sirupöse Säuren; aus den folgenden läßt sich durch neuerliche Ausfällung des Bariumsalzes noch Trimellithsäure gewinnen, wodurch die Gesamtausbeute um etwa 20% steigt. Die Identifizierung dieser Säure geschah durch Titration und dadurch, daß sie dieselben Ester gab wie sonst.

Andere Versuche, Trimellithsäure darzustellen, gaben kein befriedigendes Ergebnis. Versuche des Herrn Perndanner, Kolophonium mit Kalium- oder Calciumpermanganat zu oxydieren, führten ebensowenig zum Ziele wie die vermutlich ungefähr gleichzeitig angestellten von Schultze.<sup>2</sup> Die Darstellung nach Réé<sup>3</sup> aus Naphtolgelb S., welches zum Teil von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die es freigebig zur Verfügung gestellt hatte, zum Teil von Cassella stammte, gelang weder Herrn Perndanner noch Herrn Auspitzer. Es war schon nicht möglich, die  $\beta$ -Sulfophtalsäure mittels des Bariumsalzes abzuscheiden. Ob der Mißerfolg davon herrührt, daß die Versuchsbedingungen nicht genau genug beschrieben sind, oder ob ein anderes Naphtolgelb vorlag, muß dahingestellt bleiben; aus dem Rohprodukt der Oxydation konnte Herr Auspitzer durch die Formiatschmelze keine Trimellithsäure gewinnen.

Aus Pseudokumol ist Trimellithsäure von Krinos,<sup>4</sup> Schultze<sup>5</sup> und Schultz<sup>6</sup> dargestellt worden. Krinos hat die (aus Pseudokumol mit Salpetersäure entstehende Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat oxydiert, Schultze und Schultz das Pseudokumol direkt, und zwar ersterer mit Kaliumpermanganat, letzterer mit Chromtrioxyd in Eisessig. Schultze hat mit Permanganat

<sup>1</sup> Vgl. Schreder, Ann. Chem. Pharm., 172, 99 (1874).

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 359, 133 (1908).

<sup>3</sup> Lieb. Ann., 233, 217, 230 (1886); vgl. Graebe, Ber. Deutsch. ch. Ges., 18, 1127 (1885).

<sup>4</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 10, 1494 (1877).

<sup>5</sup> Lieb. Ann., 359, 143 (1908).

<sup>6</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 42, 3604 (1909).



eine vorzügliche Ausbeute erhalten; leider ist uns seine Arbeit erst nach Abschluß der Darstellung der Trimellithsäure bekannt geworden. Krinos gibt keine Ausbeute an. Als Herr Auspitzer das durch Oxydation des Pseudokumols nach Bentley und Perkin<sup>1</sup> mit Salpetersäure, jedoch unter Anwendung von 3 statt 2·5 Raumteilen Wasser erhaltene Säuregemisch in einem kleinen Überschuß von Natronlauge löste und mit Kaliumpermanganat oxydierte, erhielt er ganz überwiegend *i*-Phtalsäure und nur wenig Trimellithsäure. Die *i*-Phtalsäure wurde durch Titration, Verbrennung und Überführung in den Neutralester identifiziert, die Trimellithsäure durch Titration. Besser war die Ausbeute an Trimellithsäure, als das wie früher mit Salpetersäure gewonnene Säuregemisch zunächst in neutraler Lösung mit Calciumpermanganat zu den zweibasischen Säuren<sup>2</sup> und letztere nach Krinos in stark alkalischer Lösung oxydiert wurden. Aus 5 g des bei ungefähr 265° unter Schwärzung schmelzenden Gemisches der Methylphtalsäuren wurden 3·5 g *i*-Phtalsäure und 1·5 g Trimellithsäure erhalten. Hält man diese Ergebnisse mit dem von Schultze zusammen, so ergibt sich, daß für die Darstellung der Trimellithsäure die Einhaltung einer bestimmten, weder zu großen noch zu kleinen Alkalikonzentration wesentlich ist.

Bei der Oxydation des Pseudokumols nach Schultz mit Chromtrioxyd konnte Herr Auspitzer die von diesem angegebene Ausbeute nicht ganz erreichen. Mit den von Schultz angegebenen Mengenverhältnissen trat beim Erwärmen bisweilen stürmische Reaktion ein. Daher wurden auf 10 g Pseudokumol 60 g Eisessig angewendet und das Chromtrioxyd (33 g) in Teilen zu 1 g bei Wasserbadtemperatur eingetragen, wobei jedesmal die vollständige Auflösung des vorhergehenden Anteiles abgewartet wurde. Als zwei Drittel des Chromtrioxyds eingetragen waren, trat Entmischung ein, die durch Zusatz weiterer 20 g Eisessig behoben werden konnte. Auf diese Weise waren für die Oxydation 30 Stunden erforderlich. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein Öl ab, welches beim Destillieren 2·25 g unverändertes Pseudokumol gab. Nach dem Ausfällen des Chroms mit Ammoniak fielen durch Ansäuern 2 g einer über 300° sublimierenden Substanz aus (wahrscheinlich *i*-Phtalsäure). Die Mutterlauge gab durch Ausäthern und Reinigung mittels des Bariums Salzes 2·4 g Trimellithsäure, die durch Schmelzpunkt und Titration identifiziert wurde. Bei einem anderen Versuch, bei dem ohne Ausfällung des Chroms ausgeäthert wurde, wurden 2·9 g Trimellithsäure gewonnen.

Auch ein von Herrn Auspitzer gemachter Versuch, Trimellithsäure aus *as-m*-Xylidin über das dazugehörige Dimethylbenzonitril<sup>3</sup> zu erhalten, verlief nicht glatt. Er wurde übrigens nicht weiter verfolgt.

<sup>1</sup> J. ch. soc. (Transactions), 71, 166 (1897).

<sup>2</sup> Hierbei entstand in beträchtlicher Menge eine leichter lösliche Säure, die vermutlich Trimellithsäure enthielt, aber leider nicht aufgearbeitet wurde.

<sup>3</sup> S. Hinrichsen, Ber. Deutsch. ch. Ges., 21, 3082 (1888).



### Reinigung der Trimellithsäure.

(P.) Reine Trimellithsäure erhält man durch Ausfällen als Bariumsalz,<sup>1</sup> Auflösen des letzteren in verdünnter Salzsäure und Ausäthern.

I. 0·2020 g brauchten 28·4 cm<sup>3</sup> 0·1023 n.-Kalilauge.

II. 0·2002 g (nochmals unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert) brauchten 28·0 cm<sup>3</sup> obiger Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. I. 69·55, II. 69·9; ber. für  $\frac{1}{3}\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$  70·0.

Die Identität der Trimellithsäure wurde durch eine Verbrennung nachgewiesen.

0·2566 g bei 130° getrockneter Substanz gaben 0·4814 g CO<sub>2</sub>, 0·0656 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 51·17, H 2·86%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> C 51·41, H 2·88%.

(A.) Zweckmäßig ist es bei der aus Kolophonium hergestellten Säure, sie vor der Umwandlung in das Bariumsalz mit Benzol oder Xylol auszuziehen, wodurch ölige Verunreinigungen in Lösung gehen.

Die Befreiung der Trimellithsäure von *i*-Phtalsäure kann auch durch Verwandlung in den Neutralester und Vakuumdestillation erfolgen. Der neutrale Methylester der Trimellithsäure geht (nach Perndanner) unter 12 mm Druck bei 194°, der der *i*-Phtalsäure bei 124° über. Es empfiehlt sich jedoch, die Destillation bei 140° zu unterbrechen und den Trimellithsäureester nicht überzudestillieren, da unter Umständen starke Verkohlung eintreten kann.

### Eigenschaften der Trimellithsäure.<sup>2</sup>

Für den Schmelzpunkt der Trimellithsäure geben die meisten Autoren zwischen 216 und 218° liegende Zahlen.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Schreder, Ann. Chem. Pharm., 172, 98 (1874).

<sup>2</sup> Literatur über Trimellithsäure siehe in Beilstein's Handbuch und Ergänzungsband; ferner Boes, Ber. Deutsch. ch. Ges., 35, 1762 (1902); Schultze, Lieb. Ann., 359, 129 (1908); Bogert und Renshaw, Chem. Zentr., 1908, II, 1026; Schultz, Ber. Deutsch. ch. G., 42, 360 (1909).

<sup>3</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, 40 (1870); Schreder, Ann. Chem. Pharm., 172, 94 (1874); Krinos, Ber. Deutsch. ch. Ges., 10, 1494

Nur vereinzelt finden sich höhere Angaben, so bei Rée<sup>1</sup> 219°, bei Ekstrand<sup>2</sup> 228°, bei Baeyer und Villiger<sup>3</sup> 224 bis 225°. Diese Abweichungen erklären sich daraus, daß der Schmelzpunkt der Trimellithsäure ebenso wie der vieler anderer unter Zersetzung schmelzender Stoffe von den Versuchsbedingungen in sehr hohem Maße abhängt. Bei langsamem Erhitzen in offener Kapillare sinterte eine Probe bei ungefähr 210° unter leichter Bräunung und schmolz bei 214 bis 221° korr.; dieselbe Probe zeigte in geschlossener Kapillare erst bei 230° eine schwache Bräunung und schmolz bei 239 bis 243·5° korr. Nach einer Beobachtung des Herrn Auspitzer schmolz reinste Trimellithsäure beim Eintauchen in ein bereits auf 200° vorgewärmtes Bad im offenen Rohr bei 215 bis 217°, im geschlossenen bei 229 bis 234° unkor.

(P.) Die gereinigte Säure ist weiß, zeigte aber in wässriger Lösung noch immer einen Stich ins Gelbe. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol und seinen Homologen, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

(A.) In der 20fachen Menge Eisessig ist die Trimellithsäure bei Siedehitze löslich; beim Erkalten krystallisierte nur ein kleiner Teil aus. Dagegen trat in der 10fachen Menge Eisessig in der Hitze keine vollständige Lösung ein; die Krystallisation beim Erkalten war ziemlich reichlich.

Durch halbstündiges Kochen mit Xylol wird die Trimellithsäure nicht merklich verändert. Es ging nur eine Spur in Lösung; das Ungelöste zeigte keine Änderung des Schmelzpunktes.

Versetzt man eine Trimellithsäurelösung mit einer Silbernitratlösung, die mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Silberoxyds versetzt ist, und erwärmt zwei Stunden, so tritt keine oder keine erhebliche Silberabscheidung ein.

---

(1877); Hammerschlag, ebendort, 11, 88 (1878); Effront, ebendort, 17, 2338 (1884); Ahrens, ebendort, 19, 1635 (1886); ferner Schultze, Bogert und Renshaw, Schultz.

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 233, 230 (1886).

<sup>2</sup> J. pr. Ch. (2), 43, 427 (1891).

<sup>3</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 32, 2445 (1899).

### Salze der Trimellithsäure.

(P.) Zweiprozentige Lösungen des neutralen Ammonsalzes werden durch Mercuri-, Cadmium-, Blei-, Ferri-, Aluminium-, Uranyl- und Silbersalze gefällt. Die Fällung durch Aluminiumsalze erfordert nach einer Beobachtung des Herrn Auspitzer konzentrierte Lösungen des Aluminiumsalzes. Dagegen geben die Salze des Kupfers, Nickels, Kobalts, Chroms, Mangans, Magnesiums, Bariums, Strontiums und Calciums keine Fällung.

(A.) Zinknitrat und Ferrosulfat geben nur in konzentrierten Lösungen des trimellithsauren Ammons schwache Fällungen.

Baeyer und Villiger<sup>1</sup> haben auch mit Calcium- und Bariumchlorid schwer lösliche Salze erhalten (wahrscheinlich in konzentrierter Lösung oder durch Einkochen). Dementsprechend wurde in einer 20 prozentigen, mit Ammoniak neutralisierten Trimellithsäurelösung mit Chlorbarium ein Niederschlag erhalten (Unterschied von 1- und 2-Monoestersäure).

Eine Lösung von 0.1 g Trimellithsäure in 0.45 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gibt bei tropfenweisem Neutralisieren mit alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag, der ungefähr die Hälfte der Trimellithsäure enthält. Wenn nunmehr 0.3 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt werden, so löst sich der Niederschlag. Aus dieser Lösung fällt alkoholisches Chlorcalcium etwa 70% der Trimellithsäure.

(P.) Saure Silber- und Bariumsalze sind im folgenden beschrieben. Die neutralen Salze sind bereits bekannt.<sup>2</sup> Die Trimellithsäure gehört zu den nicht sehr zahlreichen organischen Säuren, aus denen saure Silbersalze ohne Schwierigkeit erhalten werden können.

**Zweifachsaures Silbersalz.** 1 g Trimellithsäure wurde in 20 cm<sup>3</sup> Wasser, welches die zur Bildung des zweifachsauren Salzes nötige Ammoniakmenge enthielt, gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 32, 2445 (1899).

<sup>2</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 42 (1870); Schreder, Ann. Chem. Pharm., 172, 98 (1874).



0·238-n.-Silbernitratlösung gefällt. Der weiße Niederschlag wurde mit wenig warmem Wasser gewaschen. Er verfärbt sich am Licht nicht, auch nicht bei 100° und krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadelchen. Das Salz ist krystallwasserfrei.

- I. 0·2982 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·1006 g Ag.  
 II. 0·3323 g (aus Wasser umkrystallisiert) gaben 0·1132 g Ag.  
 III. 0·3157 g von einer anderen Darstellung gaben 0·1082 g Ag.  
 Ag gef. I. 33·74, II. 34·07, III. 34·27%; ber. für  $C_9H_5O_6Ag$  34·03%.

(A.) Das gleiche Salz erhält man bei Anwendung konzentrierterer Lösungen (3 g Trimellithsäure, 15 cm<sup>3</sup> Wasser, 1·1 cm<sup>3</sup> Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0·917, dann 2·43 g Silbernitrat in 10 cm<sup>3</sup> Wasser; Fällung 4·1 g oder 90% der theoretischen Ausbeute).

- I. 0·2680 g gaben 0·0895 g Ag.  
 II. 0·2652 g gaben 0·0890 g Ag.  
 Ag gef. I. 33·40, II. 33·57%; ber. 34·03%.

Versuche, die Ausbeute an Monosilbersalz durch Aufarbeitung der Mutterlauge zu verbessern, schlugen fehl. Nur bisweilen gelang es, durch mäßiges Einengen des Filtrats noch eine kleine Fraktion des Silbersalzes zu bekommen. Bei stärkerem Eindampfen (auch im Vakuum) bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Als nun behufs Wiedergewinnung der Trimellithsäure versucht wurde, das Silber aus den Mutterlaugen durch Erwärmen mit Natronlauge auszufällen, bildete sich neben Silberoxyd ein Silberspiegel. Aus dem Filtrat konnte durch Ansäuern und Ausäthern keine reine Trimellithsäure gewonnen werden. Ob dies die Folge einer Anreicherung der Trimellithsäure von der Darstellung her noch anhaftenden Verunreinigungen war, muß dahingestellt bleiben.

Der Silberspiegel entsteht wahrscheinlich dadurch, daß zunächst Silbernitrid  $NAg_3$ <sup>1</sup> gebildet wird, welches dann unter Abscheidung des metallischen Silbers zerfällt. Dies geht daraus hervor, daß beim Erwärmen einer Lösung von Trimellithsäure und Silbernitrat in überschüssigem Ammoniak mit Natronlauge einmal Explosion eintrat, ein anderes Mal reines Silber erhalten wurde und daß Lösungen von Silbernitrat in Ammoniak (ohne Trimellithsäure) beim Erwärmen mit Natronlauge ebenfalls reines Silber gaben.

(P.) **Einfachsaures Silbersalz.** 1 g Trimellithsäure wurde in 30 cm<sup>3</sup> Wasser, welches die zur Bildung des einfachsauren Salzes nötige Ammonmenge enthielt, gelöst und mit 30 cm<sup>3</sup> 0·317-n.-Silbernitratlösung versetzt. Der mit Wasser gewaschene

<sup>1</sup> Vgl. Raschig, Lieb. Ann., 233, 93 (1886); Stock, Ber. Deutsch. ch. Ges., 39, 2002 (1906).



Niederschlag zeigte wie das zweifachsaure Salz keine besondere Neigung, sich zu verfärben.

0·2983 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1510 g AgJ.

Ag gef. 50·63, ber. für  $C_9H_4O_6Ag_2$  50·91%.

Das einfachsaure Salz ist nicht so sicher zu erhalten wie das zweifachsaure. Bisweilen wurden Niederschläge mit kleinerem Silbergehalt (47·7%) erhalten. Beim Fällen der Lösung des einfachsauren Ammonsalzes mit überschüssigem Silbernitrat fällt überwiegend neutrales Salz aus (gef. 57·4, ber. für  $C_9H_3O_6Ag_3$  61·0% Ag). Es soll daher die Möglichkeit, daß das einfachsaure Salz ein Gemisch ist, nicht als ausgeschlossen betrachtet werden. Jedenfalls wird es beim Auskochen mit heißem Wasser in neutrales und zweifachsaures Salz zerlegt (Ag-Gehalt des Ungelösten 59·4%).

**Einfachsaures Bariumsalz.** Es entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung von Trimellithsäure mit der berechneten Bariumcarbonatmenge (für 1 g Trimellithsäure 0·936 g  $BaCO_3$  und 30 cm<sup>3</sup> Wasser). Nach längerem Erhitzen wurde kalt filtriert. Das Filtrat war fast reines Wasser; bei Bildung des neutralen Bariumsalzes hätte Trimellithsäure in Lösung bleiben müssen. Das Ungelöste entwickelte mit Salzsäure kein Kohlendioxyd.

Das bei 100° getrocknete Salz erleidet nicht bis 150°, wohl aber zwischen 190 und 235° eine erhebliche Gewichtsabnahme, die schließlich wieder zu konstantem Gewicht führt. Verfärbung tritt nicht ein. Ob dabei Krystallwasser abgespalten wurde, bleibt dahingestellt. Wenn Krystallwasser vorlag, so war der Bariumgehalt etwas zu hoch.

0·5042 g bei 100° getrocknetes Salz verloren bei 235° 0·0259 g oder 5·14%;

ber. für Abspaltung von 1 H<sub>2</sub>O aus  $C_9H_4O_6Ba \cdot H_2O$  5·22%.

0·5042 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·3353 g  $BaSO_4$ .

Ba gef. 39·13, ber. für  $C_9H_4O_6Ba$  39·78, für  $C_9H_4O_6Ba \cdot H_2O$  37·80%.

### Trimellith-1-monomethylestersäure.

Sie entsteht meist in kleiner Menge beim Erhitzen von Trimellithsäure mit Methylalkohol im offenen Gefäß oder bei 100°, ebenso bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Mineralsäuren, ferner bei der Drittelverseifung des Neutralesters oder bei der Halbverseifung der 1,2-Diestersäure. Zur Darstellung scheint die Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz der Trimellithsäure am

besten geeignet zu sein, vielleicht auch die Einwirkung von Methylalkohol auf die Trimellithanhydrosäure; doch haben bei letzterer Reaktion die Ausbeuten stärker geschwankt. Neben ihr bildet sich wohl immer die 2-Monoestersäure.

(A.) Gewöhnlich wird die 1-Estersäure zusammen mit Trimellithsäure erhalten. Bei der Aufarbeitung der Rohprodukte findet, wie Herr Perndanner gefunden hat, eine gewisse Trennung des Esters von der Säure schon dadurch statt, daß bei Gegenwart von Diestern die 1-Estersäure in Chloroform leicht löslich ist, was bei Trimellithsäure nicht in gleichem Maße der Fall ist. Die vollständige Trennung von Trimellithsäure ist aber schwierig. Durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther, Chloroform oder Benzol oder durch Umkrystallisieren aus Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Methylalkohol oder Äther mit Benzol geht die Trennung nicht gut. Immerhin hat Herr Perndanner bisweilen durch Fällung aus Aceton mit Benzol eine leidliche Trennung erhalten; zuerst fällt überwiegend Trimellithsäure, dann etwa vorhandene 2-Estersäure, während 1-Estersäure größtenteils in der Mutterlauge bleibt. Wie mangelhaft aber gewöhnlich solche Trennungen (wahrscheinlich infolge Bildung von Mischkrystallen) sind, zeigt folgendes Beispiel. Beim Auflösen eines Gemisches von Trimellithsäure und 1-Estersäure in Äther blieb ein Teil ungelöst. Drei weitere Anteile wurden durch gebrochene Fällung der Lösung mit Petroläther erhalten, ein weiterer durch Einengen, der letzte durch völliges Abdampfen. Die Äquivalentgewichte waren der Reihe nach 77, 79, 82, 96, 78, 109 (ber. für Säure 70, für Estersäure 112). Noch weniger geeignet ist Umkrystallisieren aus Essigäther oder Wasser. Auch der Löslichkeitsunterschied der Ammonsalze in alkoholischer Lösung führt nicht zu einer guten Trennung.

Gut brauchbar ist dagegen gebrochenes Ausäthern der wässerigen Lösung, da die Estersäure viel leichter in Äther geht als die freie Säure; bei mehrmaliger Wiederholung bekommt man (allerdings unter Verlusten) reine Estersäure.

Noch besser ist es, zuerst den größten Teil der Trimellithsäure mit Chlorbarium auszufällen. Man stellt eine ungefähr 20-prozentige Lösung der Substanz her, neutralisiert sie mit Ammoniak und fällt mit Chlorbarium. Die Estersäure bleibt im Filtrat und wird daraus durch Ansäuern und unvollständiges Ausäthern gewonnen. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation war die Estersäure rein.

0.1175 g verbrauchten 10.7 cm<sup>3</sup> 0.09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 111.4, ber. 112.0.

(P.) Die 1-Monoestersäure ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich (sie krystallisiert nicht aus der zehnfachen Menge Wasser und kann dadurch von der 2-Estersäure getrennt werden), ferner leicht löslich in Äther und Methylalkohol, im reinen Zustand schwer löslich in Chloroform, sehr

schwer löslich in Benzol oder Petroläther. Nach Beobachtungen des Herrn Auspitzer wird bei Gegenwart von Diestern auch die Löslichkeit in Benzol etwas vermehrt; aus diesen Lösungen läßt sich die 1-Estersäure durch Fällern aus Äther mit Petroläther gewinnen.

(A.) In Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ist die Estersäure wenig löslich. 1 g ist in 10  $\text{cm}^3$  heißen Eisessigs in der Hitze leicht löslich. In der Kälte fällt wenig aus (Unterschied von Trimellithsäure und 2-Estersäure). Beim Umkristallisieren aus Eisessig sank das Äquivalentgewicht auf 106 (entsprechend einem Gehalt von 10% Trimellithsäure); es scheint also teilweise Verseifung einzutreten.

(P.) Die Methoxylbestimmung einer aus Trimellithanhydrosäure dargestellten Probe stimmte auf eine Trimellithmonoestersäure.

0.3049 g gaben nach Zeisel 0.3230 g AgJ.

$\text{OCH}_3$  gef. 13.99, ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3(\text{OCH}_3)$  13.85%.

Die Substanz schmilzt teilweise von 177° an, wird über 179° wieder fast völlig fest und schmilzt dann bei 203.5 bis 205.5°. Dieser doppelte Schmelzpunkt beruht auf Dimorphie. Wenn die Substanz 45 Minuten auf 190° erhitzt wird, zeigt sie dann den Schmelzpunkt 196 bis 200° ohne vorhergehendes Weichwerden. Auch sonst bleibt der untere Schmelzpunkt nicht selten aus. Fällt man die erhitzte Substanz aus Äther mit Benzol, so stellt sich nur bisweilen das teilweise Erweichen bei 178° wieder ein.

Beide Formen zeigen bei Fällungsreaktionen das gleiche Verhalten und unterscheiden sich von der 2-Estersäure insbesondere durch die Löslichkeit in Wasser, sowie zum Teil durch Fällungsreaktionen.

Zweiprozentige Lösungen werden nach dem Neutralisieren mit Ammoniak gefällt durch die Nitrate des Eisenoxys, Silbers und Bleies, dagegen nicht durch die des Kupfers, Aluminiums, Nickels, Chroms, Magnesiums, Strontiums und Calciums. Mercurinitrat gibt eine schwache Fällung.

(A.) Eine 20-prozentige Lösung wird nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Chlorbarium, Ferrosulfat, Zinknitrat,



Mangansulfat, Kobaltnitrat und verdünnte Alaunlösung nicht gefällt, durch Cadmiumsalze höchstens in geringem Maße (Unterschied von Trimellithsäure). Konzentrierte Alaunlösung gibt einen ziemlich reichlichen Niederschlag.

Die Lösung von 0.1 g 1-Estersäure in 0.45 cm<sup>3</sup> Alkohol wird durch alkoholisches Ammoniak nicht gefällt. Aus der neutralisierten Lösung fällt durch alkoholisches Chlorcalcium etwa 70% der Estersäure aus.

(P.) Mit der 2-Estersäure gibt die 1-Estersäure keine oder keine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung; es trat bei 176° keine erhebliche Verflüssigung, wohl aber ein deutliches Sintern, bei 204.5 bis 205.5 klares Schmelzen ein. Auch mit Trimellithsäure gibt die 1-Estersäure nach Beobachtungen Auspitzer's keine oder höchstens eine unbedeutende Schmelzpunktserniedrigung.

Bei längerem Erhitzen auf 200° oder bei der Vakuumdestillation geht sie in Trimellithanhydrosäure über.

Einmal wurde bei sechsstündigem Erhitzen auf 200° Trimellithanhydroester erhalten. Dieses Ergebnis konnte aber nicht wiedererhalten werden. Es muß daher unentschieden bleiben, ob und durch welche Ursachen eine solche Umlagerung möglich ist.

### Trimellith-2-monomethylestersäure.

Sie bildet sich bei den gleichen Reaktionen wie die 1-Estersäure. Erhebliche Unterschiede liegen darin, daß die 2-Estersäure bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz in der Hitze in wesentlich geringerer Menge entsteht, dagegen bei der Halbverseifung der 1,2-Diestersäure in wesentlich größerer. Letztere Reaktion wurde für die Darstellung bevorzugt. Daneben kommen für die Darstellung vielleicht noch die Einwirkung des Methylalkohols auf die Anhydrosäure und die von Jodmethyl auf das Monosilbersalz bei Zimmertemperatur in Betracht; doch gestatten die Versuche diesbezüglich kein abschließendes Urteil.

(P.) Die 2-Estersäure bildet ein weißes Pulver, ist in Äther ziemlich leicht (aber schwerer als die 1-Estersäure), in heißem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich (wesentlicher Unterschied und Trennungsmethode von der 1-Monoestersäure),



in Chloroform (beste Trennung von den Diestern), Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff fast unlöslich.

Auch bei Gegenwart von Trimellithsäure krystallisiert die Estersäure aus wenig Wasser ziemlich vollständig aus, weshalb sie von der Säure durch Wasser getrennt werden kann. Bei raschem Arbeiten tritt keine beträchtliche Verseifung ein. Es wird zweckmäßig zehnmal so viel Wasser als Substanz verwendet.

(A.) Nur wenn die Estersäuremenge sehr gering ist, versagt dieses Verfahren. Man kann sie dann (durch wenig Trimellithsäure verunreinigt) aus der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit wenig Äther erhalten. Wenn *i*-Phthal säure beigemischt ist, so kann sie von der 2-Estersäure durch Auflösen in der zehnfachen Menge Methylalkohols und Fällern mit dem doppelten Volum Wasser getrennt werden. Für die Trennung der 1- und 2-Estersäure ist, wie schon erwähnt, das Umkrystallisieren aus Wasser geeignet.

1 g 2-Estersäure ist in 10 cm<sup>3</sup> kochenden Eisessigs vollständig löslich, krystallisiert aber beim Erkalten größtenteils aus. Hierbei scheint in geringem Maße Verseifung einzutreten, da der Schmelzpunkt etwas sinkt.

(P.) 1 g Estersäure löst sich heiß in weniger als 10 cm<sup>3</sup> Wasser, krystallisiert aber in der Kälte noch aus 50 cm<sup>3</sup> größtenteils aus.

Die 2-Estersäure schmilzt bei 208° und gibt mit Trimellithsäure keine auffallende Schmelzpunktserniedrigung (Mischschmelzpunkt 204 bis 215°).

Die lufttrockene Substanz ist krystallwasserfrei.

- I. 0.2582 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.2615 g AgJ.
- II. 0.2623 g gaben 0.5157 g CO<sub>2</sub>, 0.0897 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.2002 g brauchten 18.6 cm<sup>3</sup> 0.09936-n.-Kalilauge.

Gef. OCH<sub>3</sub> 13.38, C 53.62, H 3.82%, Äqu.-Gew. 108; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O(COOH)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>) OCH<sub>3</sub> 13.85, C 53.57, H 3.60%, Äqu.-Gew. 112.

Die Analyse I wurde mit einer aus Trimellithsäure und Methylalkohol im Einschmelzrohr, II und III mit einer aus Trimellithanhydrosäure und Methylalkohol dargestellten Probe ausgeführt.

(A.) Eine Lösung von 0.1 g 2-Estersäure in 0.45 cm<sup>3</sup> Alkohol gibt beim Neutralisieren mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag, der etwa 50% der Estersäure enthält (Unterschied von 1-Estersäure). Werden zu diesem Gemisch 0.3 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben, so löst sich der Niederschlag. Bei Zusatz von alkoholischer Chlorcalciumlösung fallen dann etwa 80% der Estersäure aus.

20-prozentige wässrige Lösungen des neutralen Ammonsalzes werden durch konzentrierte Alaunlösung gefällt, dagegen nicht durch verdünnte. Cadmiumnitrat gibt nur einen geringen Niederschlag, Bariumchlorid, Ferrosulfat, Mangansulfat, sowie die Nitrate von Zink und Kobalt keinen Niederschlag.

(P.) Schon in der 2-prozentigen, mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Estersäure geben die Nitrate von Quecksilberoxyd, Blei, Eisenoxyd und Silber Niederschläge, dagegen nicht die von Kadmium, Aluminium (beides Unterschiede von Trimellithsäure), Nickel, Chrom, Magnesium, Strontium und Calcium. Kupfernitrat gibt nach einiger Zeit eine Fällung.

Das saure Silbersalz dieser Estersäure ließ sich nicht darstellen. Beim Versetzen einer Lösung der Estersäure mit der zur Bildung des sauren Salzes nötigen Ammoniak- und Silbernitratmenge fiel nicht ganz reines Disilbersalz aus, gleichgültig, ob die Lösung eine rein wässrige war oder nach Zusatz der Reagenzien 50% Methylalkohol enthielt.

I. 0.2095 g (aus rein wässriger Lösung, bei 100° getrocknet) gaben 0.1000 g Ag.

II. 0.1907 g (aus Methylalkohol enthaltender Lösung) gaben 0.0897 g Ag. Ag gef. I. 47.7, II. 47.0%; ber. für  $C_{10}H_6O_6Ag_2$  49.3%.

Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Vakuumdestillation geht die 2-Estersäure in Trimellithanhydrosäure über. Das Destillat erstarrt langsam in Warzen und schmilzt dann bei 132 bis 140°. Bei 12stündigem Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser geht es in Trimellithsäure über (Schmelzpunkt 216°, Identifizierung durch Titration).

#### Trimellith-4-monomethylestersäure.

Sie wurde fast nur aus dem Trimellithanhydrosäureester rein dargestellt, bildet sich aber jedenfalls auch bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure und wahrscheinlich auch auf Anhydrosäure.

(P.) 0.4585 g Trimellithanhydrosäuremethylester wurden mit Wasser im Trockenschrank bei 100° eingedampft. Hierbei trat eine Gewichtszunahme von 0.0435 g oder 9.5% ein, während sich für den Eintritt von 1  $H_2O$  in  $C_{10}H_6O_5$  8.7% berechnen. Der Rückstand ist in Wasser ziemlich leicht löslich

und schmilzt bei 145 bis 147°. Beim Füllen aus Äther mit Petroläther ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Substanz bildet aus Wasser wohl ausgebildete derbe Blättchen, die bald trüb werden. Alkohol verhindert die Krystallisation der 4-Estersäure.

0·2010 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2061 g AgJ.  $\text{OCH}_3$  gef. 13·55, ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_5(\text{OCH}_3)$  13·85%.

Mit dem Anhydroester gab die 4-Estersäure den Mischschmelzpunkt 97 bis 130°.

Bisweilen wurde sie direkt durch Destillation der bei der Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entstehenden Sirupe erhalten; sie wurde dann durch Verreiben mit Äther unter Zusatz von Petroläther sowie durch Aufstreichen auf Tonplatten gereinigt.

0·2021 g gaben 0·2216 g AgJ.  
 $\text{OCH}_3$  gef. 14·48, ber. 13·85%.

Sie entstand aber auch in diesem Fall jedenfalls aus dem überdestillierten Anhydroester durch nachträgliche Einwirkung von Wasserdampf.

Zweiprozentige Lösungen ihres neutralen Ammonsalzes werden durch die Nitrate von Quecksilberoxyd und Eisenoxyd gefällt, geben mit Silbernitrat ein Opalisieren und werden nicht gefällt durch die Nitrate von Kupfer, Cadmium, Aluminium, Zink, Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan, Magnesium, Barium, Strontium und Calcium.

#### Trimellithanhydrosäuremethylester.

Derselbe wurde bei der Vakuumdestillation von Sirupen erhalten, welche bei verschiedenen Veresterungsreaktionen, sowie bei der Drittelveifung des Neutralesters entstanden und wahrscheinlich 1,4- und 2,4-Diestersäure, sowie 4-Monoestersäure enthielten. Für die Darstellung erwiesen sich insbesondere die Sirupe als geeignet, welche bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure mit oder ohne Katalysator entstehen.



(P.) Bei der Vakuumdestillation solcher Sirupe geht bei 180 bis 200° (12 mm) ein Öl über, das bei einigem Stehen, namentlich beim Betupfen mit absolutem Äther, rasch krystallisiert. Anwendung von Alkohol verhindert die Krystallisation und verwandelt bereits gebildete Krystalle in einen Sirup. Das Destillat wurde durch Verreiben mit wenig Äther gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt 94 bis 99°. Aus 2 g eines aus Trimellithsäure und Methylalkohol im Einschmelzrohr bei 100° erhaltenen Sirups wurden 1·3 g Anhydroester gewonnen.

Die Analyse zeigte, daß der Methylester der Trimellithanhydrosäure vorlag.

0·2248 g gaben nach Zeisel 0·2512 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 14·77, ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>) 15·06%.

Der Anhydridring wird sehr leicht aufgespalten. Dies geht daraus hervor, daß sich der Ester in kaltem verdünntem Ammoniak ziemlich rasch löst und noch mehr daraus, daß er bei längerem Stehen in die 4-Estersäure übergeht, sogar im Exsikkator.

#### Trimellith-1, 2-dimethylestersäure.

Sie wird am besten durch Drittelveifung des Neutral-esters dargestellt. Außerdem bildet sie sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Disilbersalz der Trimellithsäure, in kleiner Menge auch bei der Veresterung der 1- oder 2-Monoeestersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

(P.) Dieser Diester kann aus Tetrachlorkohlenstoff, besser aus wenig Benzol und noch besser aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert werden. Zur Trennung von anderen Diestern ist gebrochene Fällung aus Äther mit Petroläther geeignet.

Die Substanz bildet zu Warzen gruppierte Nadeln, die bei 108° ein undeutliches Erweichen zeigen und bei 115·5 bis 117° größtenteils schmelzen. Bei langsamem Weitererhitzen scheint wieder teilweises Erstarren einzutreten, worauf bei 121° eine klare Schmelze entsteht. Dagegen zeigt die wiedererstarrte Schmelze glatt den Schmelzpunkt 119 bis 121°. Wahrscheinlich liegt Polymorphie vor. Die Analyse einer aus



dem Neutralester dargestellten Probe stimmte auf eine Diestersäure.

0.2055 g gaben 0.3967 g AgJ.

$\text{OCH}_3$  gef. 25.50, ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_4\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$  26.06%.

Dieser Diester destilliert unter 12 mm Druck bei etwas über 200° unzersetzt. Das sofort erstarrende Destillat schmilzt bei 119 bis 121° und wird durch Wasser nicht verändert. Dies läßt darauf schließen, daß die orthoständigen Carboxyle verestert sind.

(A.) 10-prozentige Lösungen geben nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit Kupfer- und Cadmiumsulfat ziemlich reichliche Niederschläge, dagegen mit Alaunlösung nur eine Spur eines Niederschlages. Die beiden anderen Diester geben unter gleichen Umständen mit Cadmiumsulfat keinen oder nur einen geringen Niederschlag.

*Abspaltung von Kohlendioxyd.* 0.2 g 1,2-Diestersäure wurden durch Eintragen in wenig Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak, Versetzen mit der berechneten Menge Silbernitratlösung und Absaugen des Niederschlages in das Silbersalz verwandelt und dieses bei 12 mm Druck zu destillieren versucht. Bis 280° Badtemperatur ging nichts über; aus dem größtenteils verkohlten Rückstand ließ sich durch Methylalkohol eine kleine Menge Öl ausziehen, die auch nach der Verseifung ölig blieb. Eine Wiederholung des Versuches, bei der die Destillation bei 220° unterbrochen wurde, ergab dasselbe; nur war die Verkohlung etwas geringer, die Ausbeute an dem öligen Körper etwas größer.

Es wurde hierauf das Kaliumsalz der 1,2-Diestersäure durch Neutralisieren der methylalkoholischen Lösung des Esters mit methylalkoholischem Kali und Verdunstenlassen am Wasserbad hergestellt. Eine Destillation bei 12 mm Druck lieferte dasselbe Ergebnis wie bei Anwendung des Silbersalzes.

Als dagegen das Kaliumsalz mit der gleichen Menge Kalk gemischt wurde, erhielt man bei 12 mm Druck und 250 bis 280° Badtemperatur eine geringe Menge eines Sublimats in Form von Nadelchen vom Schmelzpunkt 127°; durch Kochen mit Wasser und Eindampfen wurde daraus Phtalsäure erhalten (Schmelzpunkt 211 bis 212°, Mischschmelzpunkt mit bei 213° schmelzender Phtalsäure 211 bis 212°). Es war also bei der Destillation der Estersäure unter gleichzeitiger Verseifung Phtalsäureanhydrid entstanden.

**Trimellith-1,4-dimethylestersäure.**

Sie bildet sich neben anderen Diestersäuren bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure oder Trimellithanhydrosäure, in geringerer Menge wahrscheinlich auch bei anderen Veresterungs- und Verseifungsreaktionen, bei denen saure sirupöse Substanzen erhalten wurden (z. B. bei der Drittelveifung des Neutralesters). Ihre Isolierung (ebenso wie die der 2,4-Diestersäure) war aber nicht möglich. Für ihre Reindarstellung konnte sich daher nur eine Reaktion eignen, bei der die stark überwiegende Bildung dieser Estersäure zu erwarten war. Eine solche Reaktion ist die Veresterung der 1-Monoestersäure mit Methylalkohol, da nach allen Analogien die Veresterung in 4 viel leichter eintreten mußte als in 2, also das Vorwiegen der 1,4-Estersäure zu erwarten war. Zudem war bei dieser Reaktion die Bildung der 2,4-Estersäure von vornherein ausgeschlossen. Auf diesem Wege ist denn auch die Reindarstellung gelungen. Die Analyse und sonstigen Beweise dafür sind bei dem betreffenden Versuch angegeben.

(A.) Die 1,4-Diestersäure wurde als ein Sirup erhalten. Die 10-prozentige Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat einen Niederschlag (weniger reichlich als die 2,4-Diestersäure, bei Verdünnung auf das Dreifache nicht mehr auftretend), mit Alaun nur eine Spur eines Niederschlages, mit Cadmiumsulfat keine Fällung (Unterschied von der 1,2-Diestersäure). Es wurden jedesmal  $0.5 \text{ cm}^3$  der Esterlösung und  $0.2 \text{ cm}^3$  konzentrierte Metallsalzlösung verwendet.

**Trimellith-2,4-dimethylestersäure.**

Bezüglich ihrer Bildung ist dasselbe zu sagen wie bei der 1,4-Diestersäure. Nur erfolgt die Darstellung natürlich nicht aus der 1-, sondern aus der 2-Estersäure.

(A.) Sie wurde als Sirup erhalten, der bei längerem Stehen allmählich amorph erstarrte. In Eisessig ist sie leicht löslich. Die 10-prozentige Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat einen reichlichen Niederschlag (auch noch bei Verdünnung auf das Dreifache), mit Alaun einen geringen

(aber immerhin reichlicher als bei den anderen Diestersäuren), mit Cadmiumsulfat eine Spur ( $0.5 \text{ cm}^3$  Esterlösung,  $0.2 \text{ cm}^3$  konzentrierte Metallsalzlösung). Der Kupferniederschlag ist schwerer löslich als der der 1,4- und 1,2-Diestersäure.

### Trimellithsäuretrimethylester.

Er wird am besten durch energische Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Mineralsäuren (zweckmäßig mit Schwefelsäure) dargestellt. Er bildet sich aber auch beim Erhitzen von Trimellithsäure mit Methylalkohol ohne Katalysator auf  $100^\circ$  und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Mono- oder Disilbersalz der Trimellithsäure. Aus Trimellithsäure entsteht er schon in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man sie mit ungefähr 0.8-prozentigem methylalkoholischem Chlorwasserstoff fünf Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt. Selbstverständlich entsteht er auch bei selbst gelinder Veresterung der 1- oder 2-Monoestersäure.

(P.) Der Trimellithsäuretrimethylester wird als dickflüssiges Öl von schwach stechendem Geruch erhalten, welches in einer Kältemischung von  $-13^\circ$  glasig erstarrt. Der Ester siedet unzersetzt bei  $194^\circ$  korr. (12 mm Hg).

I.  $0.2382 \text{ g}$  gaben  $0.4973 \text{ g CO}_2$ ,  $0.1024 \text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.2340 \text{ g}$  gaben  $0.4908 \text{ g CO}_2$ ,  $0.1043 \text{ g H}_2\text{O}$ .

III.  $0.1199 \text{ g}$  gaben  $0.3340 \text{ g AgJ}$ .

Gef. C I. 56.94, II. 57.20; H I. 4.81, II. 4.99;  $\text{OCH}_3$  36.79%. Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$  C 57.12, H 4.80,  $\text{OCH}_3$  36.93%.

Baeyer<sup>1</sup> beschreibt den Ester als eine schmierige Masse; Analysen sind nicht angegeben.

### Trennung der Ester.

Es seien hier die wichtigsten Methoden zusammengestellt, die sich zur Trennung der Ester nach den bisherigen Erfahrungen am besten eignen. Sie kamen nicht bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen zur Anwendung, da sie erst im Lauf der Arbeit ausgearbeitet wurden.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 166, 340 (1873).



Zunächst kann der Neutralester durch Ausäthern bei Gegenwart von wenig freiem Alkali entfernt werden. Die sauren Substanzen werden durch Ausäthern der angesäuerten Lösung wiedergewonnen und dann zunächst mit Chloroform gekocht. Hierbei bleiben, wie Herr Perndanner gefunden hat, freie Trimellithsäure und 2-Estersäure ungelöst, die durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt werden können. Zwar ist auch die reine 1-Estersäure in Chloroform schwer löslich. Aber bei Gegenwart von Diestern, die bei Veresterungsversuchen nie fehlen, wird sie meistens vom Chloroform ziemlich vollständig aufgenommen; nur bei Versuchen, die wenig Diestersäuren geliefert hatten, blieben auch erhebliche Mengen 1-Estersäure im durch Chloroform Ungelösten.

Das in Chloroform Lösliche wird dann mit Benzol gekocht. Hierbei bleibt 1-Estersäure und etwas Trimellithsäure ungelöst; über die Trennung dieser zwei Stoffe ist das Nötige bei der 1-Estersäure angegeben worden. Daß beim Ausziehen mit Benzol die 4-Estersäure aufgelöst wird, ist ebenfalls durch die Gegenwart der Diestersäuren bedingt; reine 4-Monoestersäure ist in Benzol ziemlich schwer löslich.

Die benzolische Lösung enthält dann noch die 4-Monoestersäure und die Diestersäuren, aber auch kleine Mengen von Trimellithsäure, 1- und 2-Monoestersäure.

Diese lassen sich zum Teil (insbesondere, wenn sie teilweise auskrystallisieren und der Sirup dadurch trüb geworden ist) durch vorsichtiges Behandeln mit Benzol oder Chloroform, besser aber durch gebrochene Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther entfernen, wobei sie in die ersten Anteile gehen. Trimellithsäure kann, wie Herr Auspitzer fand, noch besser durch Fällung mit Chlorbarium entfernt werden oder auch dadurch, daß die wässrige Lösung unvollständig ausgeäthert wird, wobei die Trimellithsäure in der wässrigen Lösung bleibt.

Was die Trennung der Hauptbestandteile des benzollöslichen Sirups anbelangt, so kann die 1,2-Estersäure aus den beiden anderen Diestersäuren durch Fällen aus Äther mit Petroläther weggeschafft werden, wobei sie in der Mutterlauge bleibt.

Dagegen ist es bisher nicht gelungen, eine gute Methode für die Trennung der 1,4- und 2,4-Diestersäure ausfindig zu machen, und ebensowenig für die Entfernung der 4-Monoestersäure aus einem Diestergemisch. Versucht wurden u. a. die meisten gebräuchlichen Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Ligroin) teils



für sich, teils in Form gebrochener Fällungen (z. B. aus Äther oder Benzol mit Petroläther), die fraktionierte Fällung der Ammonsalze mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid, das gebrochene Ansäuern der Lösung der Ammonsalze mit jedesmaligem Ausäthern, das Umkrystallisieren der Strontiumsalze mit Wasser. Bei der gebrochenen Fällung mit Kupfersulfat wäre wenigstens zu erwarten gewesen, daß dabei eine einigermaßen brauchbare Abtrennung der noch im Gemisch enthaltenen Monoestersäuren eintreten würde. Aber auch das ist nicht der Fall. Zum Beispiel gab eine gebrochene Fällung eines Sirups von der Veresterung der Trimellithsäure mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol in der ersten Fraktion 22·09% Methoxyl, in der letzten 20·57%. Die gebrochene Fällung mit Eisenchlorid hatte auf den Methoxylgehalt überhaupt keinen bemerkbaren Einfluß (z. B. zweite Fraktion 23·33, vierte 23·18%). Monoester verlangen 13·85, Diester 26·06%.

### Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol ohne Katalysator.

(A.) Trimellithsäure wird schon durch Kochen mit Methylalkohol **im offenen Gefäß** verestert.<sup>1</sup>

5 g wurden mit 250 cm<sup>3</sup> Methylalkohol 50 Stunden gekocht, dann der Methylalkohol verdampft. Eine Titration zeigte, daß beträchtliche Veresterung eingetreten war.

0·1453 g verbrauchten 15·4 cm<sup>3</sup> 0·09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 95·7, ber. für Trimellithsäure 70, für Monoestersäure 112.

Beim Auskochen des Abdampfrückstandes mit Chloroform blieben 2·3 g (Schmelzpunkt 189 bis 198°) ungelöst. Sie bestanden aus Trimellithsäure und wenig 2-Estersäure. Denn beim Auflösen in der zehnfachen Menge Wassers krystallisierte nichts aus. Durch einmaliges Ausäthern wurde aus der wässrigen Lösung eine geringe Menge eines Stoffes erhalten, der nunmehr nach dem Auflösen in der zehnfachen Menge Wasser auskrystallisierte und den Schmelzpunkt 203° zeigte (0·1 g). Die wässrige Lösung gab hierauf beim Abdampfen Trimellithsäure (Schmelzpunkt 211 bis 215°).

Durch Einengen der Chloroformlösung wurden zwei Fraktionen erhalten, welche zwischen 186 und 195° schmolzen

---

<sup>1</sup> (P.) Äthylalkohol wirkt langsamer ein. Nach 60stündigem Kochen der Lösung zeigte der Abdampfrückstand den Schmelzpunkt 186°.

(zusammen 0.75 g) und ein Gemisch von Trimellithsäure und 1-Monoestersäure waren.

0.1301 g verbrauchten 13.7 cm<sup>3</sup> 0.09863 n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 96.3, entsprechend einem Gemisch von 73% Monoester und 27% Säure.

Daß neben der freien Säure 1-Estersäure da war, ergab sich daraus, daß beim Auflösen in der zehnfachen Menge Wasser in der Kälte nichts krystallisierte. Durch einmaliges Ausäthern aus der wässrigen Lösung wurde daraus eine Substanz vom Schmelzpunkt 195 bis 198° gewonnen, die das Äquivalentgewicht der Monoestersäure zeigte.

0.1420 g brauchten 13.0 cm<sup>3</sup> 0.09863 n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. 110.8, ber. 112.

Die chloroformische Mutterlauge hinterließ einen Sirup, der beim Kochen mit Benzol 1.5 g vom Schmelzpunkt 151 bis 160° ungelöst ließ. Die benzolische Lösung hinterließ beim Abdampfen einen Sirup. Die Substanz vom Schmelzpunkt 151 bis 160° wurde beim Versuch, sie aus Benzol umzukrystallisieren, sirupös und konnte auch durch Fällung aus Äther mit Petroläther nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden. Sie enthielt wahrscheinlich 4-Monoestersäure.

Ausbeute ungefähr 0.1 g 2-Estersäure, 0.55 g 1-Estersäure, 2.4 g Trimellithsäure, 1.5 g zweifelhafte und unreine 4-Estersäure, ferner ein benzollöslicher Sirup.

(P.) Bei 100° geht die Veresterung selbstverständlich weiter. 10 g Säure wurden mit 40 cm<sup>3</sup> absoluten Methylalkohols 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Abdampfen blieb ein schmieriger Rückstand; er wurde mit Benzol ausgezogen, wobei die Hauptmenge in Lösung ging. Das in Benzol Ungelöste wurde aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei wurden 1.2 g 2-Monoestersäure vom konstanten Schmelzpunkt 208° (eine Analyse dieser Substanz ist im vorhergehenden mitgeteilt) und 2 g leichter lösliche Substanzen erhalten. Letztere schmolzen etwas über 200°, krystallisierten aus der zehnfachen Menge Wasser nicht aus und enthielten 1-Ester- neben Trimellithsäure (Äqu.-Gew. 90, entsprechend 59% Monomethylestersäure).

Der in Benzol lösliche Teil des Reaktionsproduktes gab beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Äther an diesen fast keinen<sup>1</sup> Neutralester ab. Die durch Ammoniak neutralisierte Lösung wurde durch Kupfersulfat, Zinksulfat oder Bleiacetat teilweise gefällt. Aber sowohl die Säure aus dem Niederschlag wie die aus der Mutterlauge krystallisierten entweder gar nicht oder zeigten höchstens nach längerem Stehen im Vakuum sehr geringe Krystallabscheidungen (Schmelzpunkt zwischen 165 und 207°, Reste der Monoestersäuren und Trimellithsäure). Beim Fällen mit Kupfersalz waren die im Niederschlag und in der Mutterlauge enthaltenen Säuremengen ungefähr gleich groß. Der aus dem löslichen Kupfersalz erhaltene Sirup bestand überwiegend aus Diestern, enthielt aber auch beträchtliche Mengen von (wahrscheinlich 4-)Monoester.

0.2066 g des bei 100° getrockneten Sirups gaben 0.3485 g AgJ, entsprechend 22.28%  $\text{OCH}_3$  oder einem Gemisch von 69% Diester und 31% Monoester.

Hiernach kann in dieser Fraktion mindestens 1.1 g 4-Monoestersäure enthalten gewesen sein. Von den Estersäuren dürfte in dem löslichen Kupfersalz hauptsächlich 1,4-Diestersäure dagewesen sein; dementsprechend gab dieser Sirup bei der Vakuumdestillation ziemlich glatt den Ester der Anhydrosäure. 2,4-Estersäure, deren Kupfersalz schwerer löslich ist, dürfte den Hauptbestandteil der Kupferfällung ausgemacht haben.

Ausbeute ungefähr 0.8 g Trimellithsäure, je 1.2 g 1- und 2-Estersäure und ein Sirup, der ungefähr 2 g 4-Monoestersäure, ferner mindestens je 2 g 1,4- und 2,4-Diestersäure enthalten haben dürfte.

#### **Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.**

**Energische Veresterung. (P.)** Wenn man in die methylalkoholische Lösung der Trimellithsäure (1 g Säure auf 10 g

<sup>1</sup> Bei einem von Herrn Auspitzer in anscheinend gleicher Weise ausgeführten Versuch wurden dagegen 3.2 g Neutralester aus 10 g Säure erhalten, dafür viel weniger 1- und 2-Monoestersäure.



Methylalkohol) in der Hitze Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitet, so entsteht ganz überwiegend der Trimethylester. Beim Eingießen in Wasser erhält man eine milchige Trübung. Dann wird ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung saurer Substanzen mit sehr verdünntem wässerigem Ammoniak geschüttelt, dann der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Analysen des so erhaltenen Trimethylesters sind bei der Beschreibung dieses Stoffes mitgeteilt.

Bei einem Versuch mit nicht durch das Bariumsalz gereinigter Säure wurde das ausgeätherte Produkt ohne Abtrennung der sauren Substanzen im Vakuum destilliert. Hierbei trat starke Verkohlung ein. Das Destillat gab an verdünntes Ammoniak saure Substanzen ab. Aus diesen wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol eine schön krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 120 bis 122° abgeschieden, die nach Zeisel 23·9% Methoxyl gab. Mit Trimellith-1,2-dimethylestersäure gab sie eine starke Schmelzpunkterniedrigung. Wahrscheinlich entstammte sie einer Verunreinigung der Trimellithsäure, zumal sie bei späteren Versuchen nicht wiedererhalten wurde.

Die sauren Produkte bei Anwendung reiner Trimellithsäure gaben bei der Vakuumdestillation beträchtliche Mengen 4-Estersäure (Schmelzpunkt 145 bis 147°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt). Primär bildet sich natürlich Anhydroester. Als man das Wasser vor der Destillation entfernte, indem man zuerst bei gewöhnlichem Druck einige Zeit auf 200° erhitzte und dann erst im Vakuum destillierte, zeigte das Destillat den Schmelzpunkt 96 bis 101°, ging aber bei der Behandlung mit Wasser in die 4-Estersäure über (Schmelzpunkt 147°). Die Bildung reichlicher Mengen von 4-Estersäure oder ihres Anhydrids zeigt jedenfalls, daß in den sauren Produkten größtenteils das Carboxyl 4 verestert ist.

**Gelinde Veresterung. (P.)** Um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen gute Ausbeuten an Estersäuren zu erzielen sind, wurden sechs Anteile zu je 1 g Trimellithsäure in je 3 cm<sup>3</sup> absoluten Methylalkohols gelöst und die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Mengen eines Methylalkohols, der im Kubikzentimeter 0·277 g Chlorwasserstoff enthielt, zugesetzt, dann je 36 Stunden stehen gelassen, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherischen Lösungen mit sehr verdünntem Ammoniak geschüttelt. Die Ausbeuten waren:



Zugesetzte Kubikzentimeter methyl-

alkoholischen Chlorwasserstoffes .	0·5	1·0	1·5	2·0	3·0	5·0
Neutralester (g) .....	nicht bestimmt			0·58	0·65	0·83
Saure Substanzen (g) .....	0·93	0·86	0·75	0·52	0·46	0·28

(A.) Nun wurde ein Versuch in größerem Maßstab gemacht. 50 g durch Titration auf Reinheit geprüfte Trimellithsäure wurden in 150  $cm^3$  Methylalkohol gelöst, mit 23  $cm^3$  methylalkoholischen Chlorwasserstoffes ( $1\text{ }cm^3 = 0\cdot30\text{ g HCl}$ ) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung konzentriert und mit verdünntem Ammoniak geschüttelt. Im Äther blieben 6 g Neutralester. Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und neuerdings ausgeäthert, dann der Ätherrückstand mit Chloroform ausgekocht. Das in Chloroform Ungelöste (12 g) bestand überwiegend aus Trimellithsäure, doch konnten durch Umkrystallisieren aus Wasser daraus 3 g 2-Estersäure gewonnen werden, die durch Eigenschaften und Titration identifiziert wurden.

I. 0·3174 g brauchten 31·61  $cm^3$  0·09258-n.-Kalilauge.

II. 0·1077 g (von einem anderen Versuch) brauchten 9·9  $cm^3$  0·09863-n.-Kalilauge.

Äqu.-Gew. gef. I. 108·5, II. 110·4; ber. 112.

Beim Auskochen des Chloroformrückstandes mit Benzol blieben 3 g ungelöst (Gemisch von 1-Estersäure und Trimellithsäure). Der benzollösliche Sirup wurde in neutraler Lösung mit Kupfersulfat gefällt. Sowohl die sirupösen Säuren aus dem Kupferniederschlag als die aus dem Filtrat gaben bei der Vakuumdestillation beträchtliche Mengen von Trimellithanhydroester, der bei 12 mm Druck bei ungefähr 200° überging und durch den Schmelzpunkt (89 bis 90°) und die Überführung in 4-Estersäure (Schmelzpunkt 147°) identifiziert wurde.

Bei noch milderer Veresterung war nicht bloß die Ausbeute an Neutralester, sondern auch die an 2-Estersäure kleiner.

30 g Trimellithsäure wurden in 90  $cm^3$  Methylalkohol gelöst, mit 4·5  $cm^3$  chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohols ( $1\text{ }cm^3 = 0\cdot16\text{ g HCl}$ ) versetzt und fünf Stunden stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab 1·1 g Neutralester, 2·5 g

in Chloroform Unlösliches (davon 1.1 g 2-Estersäure), 2.2 g in Benzol Unlösliches (davon durch partielles Ausäthern 0.8 g 1-Estersäure). Der sirupöse Benzolrückstand wurde nochmals mit Chloroform behandelt, wobei 1.2 g ungelöst blieben (daraus noch 0.3 g 2-Estersäure, so daß die Gesamtausbeute 1.4 g betrug). Es blieben 18.6 g saure Sirupe übrig. An Trimellithsäure wurden 3.6 g zurückgenommen.

Bei einem weiteren Versuch mit etwas größerer Chlorwasserstoffkonzentration (30 g Trimellithsäure, 93 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, 1.11 g Chlorwasserstoff, 3.5 Stunden stehen gelassen) wurden die sauren Sirupe besonders anhaltend mit organischen Lösungsmitteln zu trennen versucht. Angewendet wurden das Fällen aus Äther mit Petroläther, Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther, Auskochen mit Petroläther. Der Erfolg war gering. Beim Verdunsten benzolischer Lösungen wurden bisweilen kleine Krystallisationen mit tiefen Schmelzpunkten (höchstens 49 bis 57°) erhalten, die bei neuerlichem Umkrystallisieren wieder ölig wurden oder schon beim Stehen an der Luft sich verflüssigten. Vielleicht lagen da die sonst nur sirupös erhaltenen zwei Diestersäuren in krystallisierter Form vor. Bemerkenswert ist, daß es immerhin gelang, wenn auch kleine Mengen der 4-Monoestersäure zu isolieren, und zwar aus den letzten Fraktionen, die beim gebrochenen Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther erhalten worden waren. Eine solche gab zunächst beim teilweisen Eindunsten der benzolischen Lösung eine Abscheidung, die aus Benzol Krystalle gab. Diese wurden durch Fällung aus Äther mit Petroläther in einen schwer löslichen hochschmelzenden Anteil (176 bis 182°) und eine halbfeste Masse getrennt. Letztere hinterließ beim Behandeln mit kaltem Äther Krystalle vom Schmelzpunkt 145 bis 146°, die sich bei der Titration als eine Monoestersäure erwiesen, bei der Vakuumdestillation in Trimellithanhydroester (Schmelzpunkt 96 bis 98°) übergingen und aus letzterem durch Behandeln mit Wasser wiedergewonnen werden konnten.

0.0627 g verbrauchten 5.8 cm<sup>3</sup> 0.09863-n.-Kalilauge.  
Äqu.-Gew. gef. 109.6, ber. 112.

### Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

(A.) Die Veresterung bei Gegenwart von Schwefelsäure gibt, wie zu erwarten, ungefähr dieselben Ergebnisse wie die bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, so daß eine genauere Beschreibung der Versuche überflüssig ist. Erwähnt sei nur, daß auch die Verwendung eines 5% Wasser enthaltenden Methylalkohols auf das Ergebnis ohne starken Einfluß war.

Die Veresterung mit Schwefelsäure ist die beste Methode zur Darstellung des Neutralesters. Bei fünfstündigem Kochen

von 10 g Trimellithsäure mit 100  $\text{cm}^3$  Methylalkohol und 20  $\text{cm}^3$  Schwefelsäure wurden 9.4 g Neutralester erhalten.

#### Veresterung der Trimellith-1-monomethylestersäure.

(A.) 1.8 g 1-Estersäure vom Äquivalentgewicht 112.9 wurden in 4  $\text{cm}^3$  absoluten Methylalkohols gelöst und mit 0.4  $\text{cm}^3$  Methylalkohol, der im Kubikzentimeter 0.327 g Chlorwasserstoff enthielt, 3 Stunden stehen gelassen. Aus dem Reaktionsprodukt konnten 0.40 g Neutralester und 0.21 g 1-Estersäure abgetrennt werden. Der Rest war ein saurer Sirup. Er wurde zunächst zur Entfernung von 1,2-Diester mit einem Gemisch von einem Teil Äther und vier Teilen Petroläther ausgekocht. Der in Lösung gegangene Teil wurde aus möglichst wenig Benzol umkrystallisiert. Hierdurch wurden 0.03 g 1,2-Diestersäure vom Schmelzpunkt 117 bis 120° gewonnen, die mit bei 119 bis 120° schmelzender 1,2-Diestersäure den Mischschmelzpunkt 118 bis 120° gaben.

Der im Äther-Petroläthergemisch ungelöst gebliebene Sirup wurde in Äther gelöst und durch Fällung mit Petroläther in drei Fraktionen zerlegt.

Die erste, kleine Fraktion wurde bald halbfest und gab beim Umkrystallisieren aus Benzol Fraktionen, die zwischen 146 und 159° schmolzen; der Abdampfrückstand des Benzols war ölig. Die festen Fraktionen gaben untereinander keine Schmelzpunktserniedrigungen und wurden daher vereinigt; sie erwiesen sich als eine stark diesterhaltige Monoestersäure.

0.0890 g verbrauchten 6.7  $\text{cm}^3$  0.09532-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 139, ber. für Diestersäure 238, für Monoestersäure 112.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol oder aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 171 bis 183° hinaufgetrieben werden. Der Mischschmelzpunkt dieser Fraktion mit 1-Estersäure vom Schmelzpunkt 196 bis 198° lag bei 173 bis 190°; es lag also in der Hauptsache unveränderte 1-Estersäure vor.

Die dritte Fraktion vom Fällern der ätherischen Lösung mit Petroläther wurde nochmals aus Äther mit Petroläther fraktioniert. In der in der Mutterlauge gebliebenen letzten Fraktion bildete sich eine sehr geringe Trübung, die nach Impfen mit 1,2-Diestersäure etwas zunahm. Die durch Petroläther ausgefällten Fraktionen blieben klar. Sie wurden mit der



Mittelfraktion der ersten Fraktionierung vereinigt und analysiert.

0.1109 g bei 100° unter 12 mm Druck zur Gewichtskonstanz gebrachter Substanz gaben nach Zeisel 0.1998 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 23.81, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 26.06%.

Es war also noch Monoestersäure vorhanden. Um sie zu entfernen, wurde nochmals in Äther gelöst und durch Petrolätherzusatz ungefähr ein Fünftel ausgefällt. Das in der Mutterlauge gebliebene erwies sich nun als reiner Diester.

0.1040 g gaben nach Zeisel 0.2040 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 25.92, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 26.06%.

Dieser Diester blieb auch bei längerem Stehen sirupös. Er ist aber trotzdem eine einheitliche Substanz. Zunächst zeigt die Methoxylbestimmung der von Neutralester sicher freien Substanz, daß keine erheblichen Mengen von Monoestersäure beigemischt sein können. Wenn aber nur Diestersäuren vorliegen, können nach der Darstellung nur 1,2- und 1,4-Diestersäure da sein. Die Abwesenheit erheblicher Mengen von 1,2-Diestersäure geht aber aus den im folgenden mitgeteilten Versuchen hervor. Somit kann das Präparat als Trimellith-1,4-dimethylestersäure angesprochen werden.

Um auf einen Gehalt an 1,2-Diestersäure zu prüfen, wurde der Umstand benutzt, daß deren Cadmiumsalz erheblich schwerer löslich ist als die der anderen Diestersäuren. Ein Teil des erhaltenen Sirups von der Zusammensetzung einer Diestersäure wurde mit wenig Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und die entstandene konzentrierte Lösung mit Cadmiumsulfatlösung versetzt. Es entstand nur ein kleiner Niederschlag, der nach dem Auflösen in Salzsäure und Ausäthern eine geringe Menge Öl gab. Dieses wurde in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Weder Fällung noch Abdampfrückstand krystallisierten, auch nicht bei längerem Stehen im Vakuum und nach Impfen mit 1,2-Diestersäure. Es enthält also nicht einmal das ausgefallene Cadmiumsalz nachweisbare Mengen der 1,2-Diestersäure.

*Abspaltung von Kohlendioxyd.* 0.20 g 1,4-Diestersäure wurden in methylalkoholischer Lösung in das Kalisalz verwandelt. Das trockene Kalisalz wurde bei 12 mm Druck erhitzt. Bis 200° Badtemperatur destillierte nichts über. Dann zeigte sich ein sehr langsam zunehmendes Destillat. Als die



Temperatur des Bades auf nahezu  $300^{\circ}$  gestiegen war, wurde unterbrochen. Aus dem verkohlten Rückstand konnte durch Benzol und Methylalkohol nichts ausgezogen werden. Das Destillat ( $0.04\text{ g}$ ) war teilweise ölig. Nach dem Waschen mit Äther blieb die Hauptmenge fest zurück und zeigte den Schmelzpunkt  $126$  bis  $135^{\circ}$ , nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol  $133$  bis  $137^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt mit Terephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt  $140^{\circ}$  ergab  $134$  bis  $139^{\circ}$ .

#### Veresterung der Trimellith-2-monomethylestersäure.

(A.)  $2\text{ g}$  2-Estersäure vom Schmelzpunkt  $204$  bis  $206^{\circ}$  wurden in  $4\text{ cm}^3$  absoluten Methylalkohols gelöst und mit  $0.4\text{ cm}^3$  Methylalkohol, der im Kubikzentimeter  $0.346\text{ g}$  Chlorwasserstoff enthielt, 3 Stunden stehen gelassen. Zunächst wurden in der schon mehrfach erwähnten Weise  $0.42\text{ g}$  Neutralester und  $0.34\text{ g}$  unveränderte 2-Estersäure sowie sehr wenig Trimellithsäure abgeschieden. Es blieb ein in Benzol löslicher saurer Sirup übrig. Letzterer wurde zuerst aus Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren versucht; doch erwies sich die Löslichkeit in den ersteren zwei Lösungsmitteln als zu groß, während aus den beiden letzteren wieder Öle ausfielen. Er wurde dann mit viel Petroläther ausgekocht, dem ein Viertel seines Volums an Äther zugesetzt worden war; hierbei ging eine halbfeste Substanz in Lösung, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei  $115$  bis  $119^{\circ}$  schmolz und mit bei  $120^{\circ}$  schmelzender 1,2-Diestersäure den Mischschmelzpunkt  $116$  bis  $120^{\circ}$  zeigte ( $0.02\text{ g}$ ).

Der in dem Äther-Petroläthergemisch ungelöst gebliebene Teil wurde durch Fällern aus Äther mit Petroläther in sechs Fraktionen zerlegt. Die erste und die letzte Fraktion zeigten nach längerem Stehen im Vakuum geringe Krystallisation. Aus der ersten ließ sich durch Umkrystallisieren eine sehr geringe Menge Substanz vom Schmelzpunkt  $201$  bis  $204^{\circ}$  abscheiden, die mit bei  $206$  bis  $207^{\circ}$  schmelzender 2-Estersäure den Mischschmelzpunkt  $202$  bis  $206^{\circ}$  gab. Die letzte gab eine anfangs sehr geringe Trübung, die nach Impfen mit 1,2-Diestersäure

zunahm. Durch Äther ließ sich das Öl abtrennen; doch reichte der ungelöst gebliebene Teil nicht einmal für einen Schmelzpunkt aus. Das durch Äther Aufgelöste blieb im Vakuum durch längere Zeit klar; nach Impfen mit 1,2-Diester trat neuerdings eine geringe Trübung ein.

Die zweite, dritte, vierte und fünfte Fraktion, die aus Äther mit Petroläther erhalten worden waren, zeigten bei tagelangem Stehen im Vakuum keine Krystallisation. Versuche, bei denen die zweite Fraktion nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Silbernitrat, Bleiacetat, Mercurinitrat und Ferrosulfat in je zwei bis drei Fraktionen zerlegt wurde, gaben nach dem Freimachen der organischen Säuren durch Auflösen der Niederschläge in Salzsäure und Ausäthern klare Öle, die sich bei wochenlangem Stehen im Vakuum nicht änderten. Beim Ausäthern der angesäuerten Mutterlaugen, die Essigsäure oder Salpetersäure enthielten, war die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser von diesen Säuren befreit worden. Das kann ohne große Verluste geschehen, da die Diester in Wasser wenig löslich sind. Die vierte Fraktion wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umzukrystallisieren versucht; aber sowohl das ungelöst Gebliebene als das beim Abkühlen Ausfallende und der Abdampfrückstand waren wieder ölig.

Alle Reinigungsversuche hatten also das Hauptprodukt der Reaktion wieder in Form eines Öls geliefert. Nur bei wochenlangem Stehen im Vakuum wurde die Substanz schließlich teilweise fest; sie zeigte aber auch dann keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern wurde zwischen 20 und 40° allmählich durchsichtig. Unter dem Mikroskop waren keine Krystalle zu erkennen; zwischen gekreuzten Nicols blieb das Gesichtsfeld dunkel.

Indes ließ sich auch hier zeigen, daß diese sirupöse oder amorphe Substanz im wesentlichen eine einheitliche Diester-säure war. Daß nur Diester vorlagen, bewies die Analyse der dritten aus Äther mit Petroläther erhaltenen Fraktion, welche von allen die größte war.

0.1594 g (bei 80° und 12 mm Druck getrocknet) gaben nach Zeisel 0.3112 g AgJ.

$\text{OCH}_3$  gef. 25.80, ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_4\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$  26.06%.

Auf Grund der Bildungsweise konnten nur 1,2- und 2,4-Diestersäure vorliegen. Die Abwesenheit erheblicher Mengen von 1,2-Diestersäure geht aus folgenden Versuchen hervor.

Mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit des Cadmiumsalzes der 1,2-Diestersäure wurde ein Teil der analysierten Fraktion in Wasser unter Zugabe der zur Neutralisierung erforderlichen Ammoniakmenge gelöst und mit Cadmiumsulfat versetzt. Dabei entstand ein sehr geringer Niederschlag. Nach dem Zerlegen durch Auflösen in Salzsäure und Ausäthern gab er ein Öl, welches bei langem Stehen im Vakuum vollständig klar blieb (auch nach dem Impfen mit 1,2-Diestersäure). Eben- sowenig konnte durch Fällung aus Äther mit Petroläther daraus eine Fraktion abgeschieden werden, welche durch Impfen mit 1,2-Diestersäure hätte zur Krystallisation gebracht werden können.

Ein Teil der analysierten Fraktion wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat schmolz ohne weiteres bei 96 bis 98°, war also fast reiner Anhydroester. Das ging auch daraus hervor, daß nach kurzem Erwärmen mit Wasser der Schmelzpunkt bei 145 bis 146° lag. 1,2-Diestersäure ist also nicht überdestilliert. Im Kölbchen war ein kohligter Rückstand geblieben. Dieser gab beim Ausziehen mit Methylalkohol eine geringe Menge eines Öls, welches nach dem Impfen mit 1,2-Diestersäure nicht krystallisierte und daher wahrscheinlich unveränderte 2,4-Diestersäure war. Auch als dieses Öl in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt wurde, konnte das in der Mutterlauge bleibende, in welchem sich die etwa vorhandene 1,2-Diestersäure angereichert haben mußte, durch Impfen damit nicht zur Krystallisation gebracht werden.

*Abspaltung von Kohlendioxyd aus der 2,4-Diestersäure.* Hierzu wurde die fünfte Fraktion verwendet (0.26 g), welche bei der Fällung aus Äther mit Petroläther erhalten worden war. Sie wurde in Methylalkohol gelöst, mit methylalkoholischem Kali neutralisiert, die Lösung am Wasserbad verdampft und der Rückstand unter 12 mm Druck in einem Ölbad destilliert, dessen Temperatur bis 190° stieg. Es gingen 0.16 g *i*-Phtalsäuredimethylester über, der ohne weiteres bei 62 bis 64° schmolz und mit bei 65 bis 66° schmelzendem *i*-Phtalsäure-



ester anderer Herkunft den Mischschmelzpunkt 63 bis 65° gab. Die Leichtigkeit, mit der bei der 2,4-Diestersäure die Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt, entspricht dem Umstand, daß auch freie Trimellithsäure leicht in *i*-Phtalsäure übergeht.

### Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithanhydrosäure.

(P.) Die Anhydrosäure wurde nach Baeyer<sup>1</sup> durch sechsstündiges Erhitzen von Trimellithsäure auf 220° im Ölbad im Kohlendioxydstrom dargestellt. Es empfiehlt sich, für Kondensation der bei dieser Temperatur schon ziemlich flüchtigen Anhydrosäure Sorge zu tragen.<sup>2</sup>

Die Darstellung nach Schreder<sup>3</sup> durch Destillation wurde nicht vorteilhaft gefunden, da leicht erhebliche Verkohlung eintritt, und zwar auch dann, wenn man nach vorhergehendem längeren Erhitzen auf 220° im Vakuum destilliert.<sup>4</sup>

Bei 14 *mm* Druck destilliert die Anhydrosäure bei ungefähr 240 bis 245° über. Sie geht bereits durch den Wasserdampf der Luft in Trimellithsäure über.

Aus 10 g Trimellithsäure hergestellte Anhydrosäure wurde ohne Reinigung mit absolutem Methylalkohol 3 Stunden gekocht, der Methylalkohol verdampft und der Rückstand im Soxhletapparat mit Chloroform ausgezogen. Hierbei blieben 3.5 g<sup>5</sup> 2-Monoestersäure ungelöst, die durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und die Analyse identifiziert wurde.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 166, 340 (1873).

<sup>2</sup> Schultze (Lieb. Ann., 359, 143 [1908]) hat beim Erhitzen auf 200 bis 220° unter 12 *mm* Druck aus 2.5 g Trimellithsäure 1.85 g Anhydrosäure erhalten. Er gibt den Schmelzpunkt zu 162.5 bis 163° an, während die übrigen Autoren (Baeyer, Schreder, Krinos, Hammerschlag, Effront, Rée) 157 bis 158° gefunden haben.

<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm., 172, 97 (1874).

<sup>4</sup> Herr Auspitzer hat bei raschem Destillieren 50% Ausbeute bekommen. Daß die Ausbeute von noch nicht erkannten Umständen abhängt, geht am deutlichsten aus den Angaben von Ekstrand (J. prakt. Chem. [2], 43, 42 [1891]) hervor, der überhaupt keine Trimellithanhydrosäure, sondern Phtalsäureanhydrid erhielt.

<sup>5</sup> Herr Auspitzer hat bei einer Wiederholung des Versuches wesentlich schlechtere Ausbeuten an den beiden Monoestersäuren erhalten.



Die in Chloroform löslichen Anteile wurden mit Benzol ausgekocht; der in Lösung gehende Sirup, dessen Menge nicht sehr beträchtlich ist, enthält keinen Neutralester und wird aus neutraler Lösung durch Kupfersulfat größtenteils gefällt. Die aus der Fällung wieder ausgeschiedene Säure war ebenfalls sirupös und erwies sich bei der Titration als ein Gemisch von ungefähr 60% Diester mit 40% Monoester.

0.2003 g Substanz verbrauchten  $11.7 \text{ cm}^3$  0.1028-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef. 167.

Das in Benzol ungelöst Gebliebene (3.5 g) wurde aus Chloroform umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Hierdurch wurde reine 1-Monomethylestersäure erhalten, mit der die früher mitgeteilte Methoxylbestimmung gemacht wurde.

#### **Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithanhydrosäuremethylester.**

(A.) Durch dreistündiges Kochen des Anhydroesters mit Methylalkohol wurde ein Sirup erhalten, aus dem durch Umkrystallisieren nur ganz wenig Krystalle (schon bei Zimmertemperatur weich, gegen  $70^\circ$  völlig schmelzend) abgeschieden werden konnten. Wahrscheinlich lag in der Hauptsache ein Gemisch von 1,4- und 2,4-Diestersäure vor. Die erwähnten Krystalle entsprachen nach ihrem Methoxylgehalt (24.9%) der Zusammensetzung einer Diestersäure; vielleicht ist hier eine der genannten Estersäuren ausnahmsweise krystallisiert.

#### **Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz der Trimellithsäure.**

(P.) Das zweifachsaure Salz reagiert mit Jodmethyl nicht selten unter beträchtlicher Erwärmung; daher wurde bei dem im folgenden beschriebenen, mit 8 g Salz ausgeführten Versuch zeitweilig gekühlt. Nach längerem Stehen<sup>1</sup> wurde filtriert; das Jodmethyl enthielt nur etwas Öl gelöst. Der Filterrückstand

---

<sup>1</sup> (A.) Vollständige Umwandlung des Silbersalzes tritt nach etwa  $3\frac{1}{2}$  Tagen ein.

gab an Benzol beim Ausziehen im Soxhletapparat 1 g eines Sirups ab, der später zum Teil erstarrte und nicht untersucht wurde.

Die Hauptmenge der organischen Substanz wurde dann aus dem Ungelösten durch Ausziehen mit Methylalkohol gewonnen. Umkrystallisieren aus Wasser gab zunächst 1.6 g 2-Monomethylestersäure (Schmelzpunkt  $208^{\circ}$ ). Die Mutterlauge wurde, um Verseifung beim Eindampfen zu vermeiden, ausgeäthert. Der Ätherrückstand (3 g) schmolz unscharf bei  $200^{\circ}$  und enthielt zum Teil freie Trimellithsäure, da er nur 8.14% Methoxyl gab. Die daneben vorhandene Monoestersäure ist, wie sich aus den Löslichkeitsverhältnissen ergibt, die 1-Estersäure.

(A.) Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden aus 46 g Silbersalz (in fünf Teilen) 3.5 g noch unreine 2-Estersäure, etwa 2 g 1-Estersäure, 4.5 g Neutralester, ferner freie Trimellithsäure und die überwiegend Diester enthaltenden sauren Sirupe gewonnen.

Die sauren Sirupe gaben bei vielfachem Umkrystallisieren nur wenig Krystalle, darunter eine bei  $88.5$  bis  $107^{\circ}$  schmelzende Probe, welche vielleicht 1,2-Diester enthalten haben kann, außerdem solche mit Schmelzpunkten über  $160^{\circ}$ , welche sich bei der Titration als durch Diester verunreinigte Monoester erwiesen.

Die rohe 2-Monoestersäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser bis zum Schmelzpunkt  $201$  bis  $203^{\circ}$  gereinigt.

0.1101 g verbrauchten  $10.2 \text{ cm}^3$  0.09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef.  $109.4$ , ber.  $112.0$ .

Die 1-Estersäure konnte aus ihren Gemengen mit Trimellithsäure durch Fällung aus Äther mit Petroläther nicht rein erhalten werden, wohl aber durch Überführung des Gemisches in das neutrale Ammonsalz und Ausfällung der Trimellithsäure mit Chlorbarium. Aus den Mutterlaugen konnte dann die 1-Estersäure durch Ansäuern und unvollständiges Ausäthern erhalten werden. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation war sie rein.

0.1175 g verbrauchten  $10.7 \text{ cm}^3$  0.09863-n.-Kalilauge. Äqu.-Gew. gef.  $111.4$ , ber.  $112.0$ .

Wirkt das Jodmethyl bei Siedehitze ein, so scheint die Ausbeute zugunsten der 1-Estersäure verschoben zu werden.

Als sicher kann dies nicht betrachtet werden, da vielleicht infolge der inzwischen gewonnenen Erfahrungen ihre Isolierung vollständiger erfolgt ist. Jedenfalls ist aber dieses Verfahren eine gute Darstellungsmethode für die 1-Estersäure.

Kocht man das Silbersalz ohne weiteres mit Jodmethyl, so kann heftige Reaktion eintreten, die bisweilen sogar zur Zertrümmerung des Kolbens führt. Daher wurden 4.2 g Silbersalz zunächst mit Jodmethyl über Nacht stehen gelassen und dann erst gekocht. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Dem Reaktionsprodukt wurden die organischen Substanzen (2.8 g) durch wiederholtes Auskochen mit Äther entzogen. Durch Auskochen mit Chloroform und Umkrystallisieren des Ungelösten aus Wasser konnte nur wenig 2-Estersäure gewonnen werden. Das in Chloroform Lösliche gab beim Auskochen mit Benzol einen halbfesten Rückstand. Durch Füllen aus Äther mit Petroläther und nachfolgendes Auskochen mit Benzol wurden 0.4 g 1-Estersäure vom Äquivalentgewicht 109.5 erhalten.

#### **Einwirkung von Jodmethyl auf einfachsaure Salze der Trimellithsäure.**

(P.) Das einfachsaure Bariumsalz reagiert im Einschmelzrohr bei 100° nicht mit Jodmethyl.

Unreines Disilbersalz (mit 47.7% Ag) reagiert mit Jodmethyl unter Selbsterwärmung, die z. B. bei einem schon 8 Stunden gestandenen Gemisch nach dem Umschütteln heftiges Aufkochen bewirkte.

Nachdem das Jodmethyl, welches nur eine Spur Öl enthielt, beseitigt war, wurde ebenso wie bei dem Versuch mit dem Monosilbersalz im Soxhletapparat ausgezogen. Das Benzol nahm 2.9 g Neutralester und 1.1 g 1,2-Diestersäure auf, die bei 121° schmolz und mit der bei der Drittelveifung des Neutral-esters entstehenden durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

In den Methylalkohol ging eine bei 200° unscharf schmelzende Substanz, aus der durch Umkrystallisieren aus Wasser die 2-Monoestersäure (Schmelzpunkt 208°) erhalten wurde. Doch kann auch 1-Estersäure vorhanden gewesen sein.

#### **Silbersalz der Trimellithanhydrosäure und Einwirkung von Jodmethyl darauf.**

(A.) Um Wasseranlagerung an die Anhydrosäure zu vermeiden, wurde ihr Silbersalz in Benzonitrillösung dar-



gestellt, da dieses nach Werner<sup>1</sup> Silbernitrat »überraschend leicht« löst.

Die Anhydrosäure wurde in möglichst wenig Benzonitril gelöst und die Benzonitrillösung des Silbernitrats hinzugegeben. Der Niederschlag tritt erst bei längerem Erwärmen auf; nach vierstündigem Kochen war die Fällung beendet. Das Silbersalz wurde abgesaugt, zuerst mit Benzonitril, dann mit Chloroform gewaschen und getrocknet.

0.2853 g gaben 0.1000 g Ag.

Ag gef. 35.05%; ber. für anhydrosaures Silber  $C_9H_5O_5Ag$  36.10, für Monosilbersalz der Trimellithsäure  $C_9H_5O_6Ag$  34.04%. Mit Rücksicht darauf, daß die Silberbestimmung durch Glühen leicht zu niedrige Zahlen liefert, deutet die Analyse auf das Vorliegen des Salzes der Anhydrosäure hin.

Die Erwartung, daß dieses Silbersalz eine gute Darstellung des Anhydroesters ermöglichen werde, hat sich nicht erfüllt. Als das Silbersalz mit Jodmethyl acht Tage stehen gelassen wurde, enthielt das Jodmethyl überwiegend saure Sirupe, aus denen nur in geringer Menge krystallisierende (und dann trimellithsäurehaltige) Substanzen abgeschieden werden konnten. Das in Jodmethyl Ungelöste gab beim Auskochen mit Benzol und Äther viel Trimellithsäure und daneben saure Sirupe.

Auch beim Kochen der freien Anhydrosäure in Benzollösung mit Silberoxyd und Jodmethyl wurde ein Sirup erhalten.

### Drittelverseifung des Trimellithsäuretrimethylesters.

(P.) 23.1 g Neutralester wurden in methylalkoholischer Lösung mit 23.89 cm<sup>3</sup> wässriger Kalilauge (enthaltend 5.327 g KHO) versetzt und bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion geschüttelt, wozu 3 Stunden erforderlich waren. Durch Verdünnen mit Wasser, Versetzen mit wenig Ammoniak und Ausäthern wurden 4.6 g Neutralester zurückgewonnen.

Ansäuern und abermaliges Ausäthern lieferte 17.6 g saure Substanzen. Beim Auskochen mit Benzol blieben 2 g ungelöst. Diese gaben beim Umkrystallisieren aus Wasser 1.03 g 2-Monomethylestersäure (Schmelzpunkt 208°) als in kaltem Wasser schwer löslich und daneben 0.33 g tiefer (zwischen 195 bis

<sup>1</sup> Z. f. anorg. Chem., 15, 7 (1897).



200°) schmelzende Substanzen, die nach einer Methoxylbestimmung (9.77%  $\text{OCH}_3$ ) freie Trimellithsäure neben (wahrscheinlich 1-) Monoestersäure enthalten mußten.

Der in Benzol lösliche Teil war sirupös. Durch Auflösen in absolutem Äther und vorsichtige Fällung mit Petroläther ließ sich eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 95° gewinnen. Weitere Mengen wurden noch erhalten, indem der in der Mutterlauge bleibende Sirup in heißem Tetrachlorkohlenstoff oder sehr wenig Benzol gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich dann langsam eine Krystallisation ab. Die Mutterlauge bleibt sirupös (9 g, bei einem zweiten Versuch viel weniger).<sup>1</sup>

Die Krystallisationen (beim ersten Versuch 2.5 g, beim zweiten erheblich mehr) erwiesen sich als 1,2-Diestersäure. Reinigung und Analyse sind bereits im vorhergehenden mitgeteilt.

Die Sirupe sind aus neutraler Lösung nicht durch Quecksilberchlorid, dagegen durch Kupfersulfat zu etwa 90% fällbar. Bei der Vakuumdestillation gaben sie ein erst nach acht Tagen erstarrendes Öl. Als dieses mit wenig absolutem Äther verrieben wurde, blieb eine Substanz ungelöst, die bei 85° erweichte, bei 98 bis 100° schmolz und durch Wasser in einen Körper vom Schmelzpunkt 142° übergang. Es lag also Trimellithanhydroester vor. Im Äther blieb ein Sirup, der nach langer Zeit erstarrte und bei neuerlicher Behandlung mit Äther wieder etwas Anhydroester gab. Auch aus der braunen Masse, die im Destillationskolben zurückblieb, konnte durch Äther etwas Anhydroester abgeschieden werden.

(A.) Die Drittelverseifung des Neutralesters kann ebenso gut in der Hitze gemacht werden.

9.4 g Neutralester wurden in 30  $\text{cm}^3$  Methylalkohol gelöst, mit 10.8  $\text{cm}^3$  methylalkoholischer Kalilauge (1  $\text{cm}^3 = 0.197$  g KHO) versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (eine halbe Stunde) gekocht. Nach dem Ansäuern und Ausäthern blieben durch Kochen mit Chloroform 0.4 g eines Gemisches von 2-Estersäure und Trimellithsäure ungelöst. Durch Auskochen des Chloroformrückstandes mit Benzol

---

<sup>1</sup> (A.) Als vorteilhaft hat es sich später erwiesen, das Öl aus Äther mit Petroläther fraktioniert zu fällen. Die letzte Fraktion krystallisiert von selbst, die ersten schwieriger. Sie konnten aber durch Impfen zur teilweisen Krystallisation gebracht werden. Durch wiederholtes Füllen aus Äther mit Petroläther gaben auch sie vollständig krystallisierende Fraktionen.

blieben 0.5 g ungelöst, aus denen durch Auflösen in Wasser und teilweise Ausätherung 0.35 g ziemlich reine 1-Estersäure gewonnen werden konnten. Aus dem in Benzol löslichen Teil wurden im ganzen 2.8 g 1,2-Diestersäure erhalten.

### **Zweidrittelverseifung des Neutralesters, Halbverseifung von Diestern.**

(A.) Eine Zweidrittelverseifung des Trimellithsäuretrimethylesters wurde in der Erwartung gemacht, daß sie zu einer brauchbaren Darstellungsmethode für die 1- und 2-Monoestersäure führen könne. Als aber Neutralester mit Ätzkali im Verhältnis 1 Mol : 2 Mole in methylalkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht wurde, wurden aus 7.01 g Neutralester durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Ausäthern in schwach alkalischem Zustand 0.6 g Neutralester zurückgewonnen. Von dem nach dem Ansäuern in Äther Gehenden blieben beim Kochen mit Chloroform 3.12 g ungelöst, die aber beim Umkrystallisieren aus Wasser keine 2-Estersäure gaben. Das in Chloroform Lösliche war auch in Benzol völlig löslich. Die Monoestersäuren entstehen daher wahrscheinlich nicht in beträchtlicher Menge, sondern werden zu Trimellithsäure verseift.

Auch die Halbverseifung der Diestersirupe von der Veresterung der Trimellithsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff lieferte ein ähnliches Ergebnis. Aus 5.76 g Diester wurden 0.13 g 2-Estersäure, wenig 1-Estersäure, eine erhebliche Menge Trimellithsäure und Sirupe erhalten, die 4-Estersäure und unveränderte Diester enthalten konnten.

Die Halbverseifung der reinen 1,2-Diestersäure verläuft ebenfalls nicht glatt. Aus 1 g wurden durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (27 cm<sup>3</sup>, enthaltend 0.475 g KHO) 0.28 g 2-Estersäure, wenig 1-Estersäure und Trimellithsäure erhalten. Immerhin läßt sich auf diesem Wege die 2-Estersäure zweckmäßig darstellen.

### **Trimellith-1-monoamidsäure.**

(A.) Bei viertägigem Stehen der Lösung der Trimellith-1-monomethylestersäure in konzentriertem methylalkoholischem

Ammoniak bleibt sie unverändert, bei der gleichen Behandlung mit konzentriertem wässrigem Ammoniak ebenfalls zum größten Teil; nur tritt im letzteren Fall etwas Verseifung ein. Die erhaltenen Stoffe erwiesen sich bei der Prüfung nach Lassaigne als stickstofffrei.

Auf Grund der bei der 2-Estersäure gemachten Erfahrungen wurde nunmehr 1 g 1-Estersäure in konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak gelöst und im Einschlußrohr anderthalb Stunden auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie bei der im folgenden beschriebenen Umwandlung der 2-Estersäure in die zugehörige Amidsäure. Nach dem Ausäthern der Trimellithsäure wurde mit Amylalkohol eine stickstoffhaltige Substanz ausgezogen, die nach dem Entfärben mit Tierkohle bei 167 bis 179° schmolz. Mit Trimellith-2-Amidsäure vom Schmelzpunkt 199 bis 200° gab sie den Mischschmelzpunkt 161 bis 183°, also eine wenn auch kleine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol wurde der konstante Schmelzpunkt 185 bis 186° erreicht.

Die Trimellith-1-monoamidsäure  $C_6H_3(COOH)_2(CONH_2)$  wurde gelblich erhalten; sie ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich, in Äther wenig und in Benzol sehr wenig löslich.

1 g 1-Estersäure ergab 0.3 g Amidsäure.

0.1940 g gaben 0.3654 g  $CO_2$ , 0.0600 g  $H_2O$ .

Gef. C 51.37, H 3.46%; ber. für  $C_9H_7O_5N$  C 51.66, H 3.38%. Das Imid  $C_9H_5O_4N$  würde 56.53% C, 2.64% H verlangen.

*Abbau der 1-Amidsäure.* 0.2 g wurden in 5 cm<sup>3</sup> n-Kalilauge gelöst und mit 1.95 cm<sup>3</sup> einer Bromlauge versetzt, die durch Auflösen von 1 cm<sup>3</sup> = 3.187 g Brom in 40.6 cm<sup>3</sup> Kalilauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.05502 g KHO) erhalten worden war. Dann wurde 2 Stunden am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert. Hierbei fiel eine gelbliche, stickstoffhaltige, bei 312 bis 319° unter teilweisem Sublimieren schmelzende Substanz aus. Beim Einengen des Filtrats wurde noch eine geringe Menge vom Schmelzpunkt 309 bis 317° erhalten; durch Ausäthern wurde dann noch eine sirupöse Substanz gewonnen.



Der beim Ansäuern ausfallende Stoff wurde durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (entsprechend den im hiesigen Laboratorium hinsichtlich der Veresterung der 4-Amino-*i*-phtalsäure gemachten, noch unveröffentlichten Erfahrungen) verestert; der hierbei erhaltene Neutralester war durch eine geringe Menge ölicher Substanz verunreinigt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz er bei 124 bis 128°. Der Dimethylester der 4-Amino-*i*-phtalsäure schmilzt nach den im hiesigen Laboratorium gemachten, noch unveröffentlichten Versuchen von Erich Frankl rein bei 130°. Ein Mischschmelzpunkt des Präparats aus der Trimellithamidsäure mit im Laboratorium vorhandenem, aus *as-m*-Xylidin dargestelltem 4-Amino-*i*-phtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 127 bis 129° gab 125 bis 128°.

Die erhaltene Säure war also 4-Amino-*i*-phtalsäure, woraus sich die Konstitution der zugehörigen Trimellithester- und -amidsäure ergeben.

Auch die Eigenschaften der freien Säure passen auf 4-Amino-*i*-phtalsäure. Denn diese ist nach Löwenherz<sup>1</sup> schwach gelblich, nach Ullmann und Uzbachian<sup>2</sup> farblos und schmilzt nach den letztgenannten Autoren bei 328 bis 329°, nach im hiesigen Laboratorium gemachten, noch unveröffentlichten Beobachtungen von H. Malle bei 336 bis 337° korr. Der Unterschied im Schmelzpunkt hat mit Rücksicht darauf, daß die geringe Substanzmenge eine Reinigung nicht erlaubte und daß der Schmelzpunkt der unter Zersetzung schmelzenden Säure jedenfalls von der Art des Erhitzens abhängt, keine Bedeutung.

#### Trimellith-2-monoamidsäure.

(A.) Gegen konzentriertes methylalkoholisches oder wässriges Ammoniak verhält sich bei Zimmertemperatur die Trimellith-2-estersäure wie die 1-Estersäure.

Es wurde daher 1 g 2-Estersäure mit konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr anderthalb

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 25, 2795 (1892).

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. ch. Ges., 36, 1804 (1903).

Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten gelassen, mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und fünfmal ausgeäthert. Hierbei gingen 0.39 g in den Äther, wovon 0.02 g ein in Benzol lösliches Öl, der Rest Trimellithsäure war (Schmelzpunkt 210 bis 215°, Stickstoffprobe negativ).

0.0525 g Substanz von einem Vorversuch, bei dem 5 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt worden war, verbrauchten 7.6 cm<sup>3</sup> 0.09532-n.-Kalilauge, entsprechend dem Äquivalentgewicht 72.5.

Durch längeres Ausziehen mit Äther im Apparat von Schacherl kann man aber dann eine in Äther schwer lösliche, stickstoffhaltige Säure bekommen. Viel besser ist es, nach dem Entfernen der Hauptmenge der Trimellithsäure durch Äther das Ausschütteln mit Amylalkohol fortzusetzen, solange noch etwas aufgenommen wird. Der Amylalkohol hinterläßt beim Abdestillieren im Vakuum eine dunkel gefärbte Substanz. Sie wurde mit Tierkohle entfärbt und zeigte dann den Schmelzpunkt 160 bis 188°, sowie Stickstoffreaktion. Als bestes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren für sie erwies sich ein Gemisch von Methylalkohol und Benzol. Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, Benzol hinzugefügt und eingengt, wodurch die Substanz zum Ausfallen gebracht wurde. So wurde der konstante Schmelzpunkt 199 bis 200° erreicht.

Die so gewonnene Trimellith-2-monoamidsäure ist fast weiß, in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich, in Äther und Benzol wenig löslich. Ausbeute 0.24 g.

0.2198 g gaben 0.4132 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 51.28, H 3.49%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N C 51.66, H 3.38%.

*Abbau der 2-Amidsäure.* 0.2 g wurden genau ebenso wie die 1-Amidsäure mit Brom und Kalilauge behandelt. Nach zweistündigem Erwärmen wurde angesäuert. Hierbei fiel eine fast weiße, stickstoffhaltige Substanz aus, die sich über 300° zersetzte. Aus Wasser umkrystallisiert, fiel sie weiß aus, wurde aber beim Trocknen im Trockenschrank gelbrot, ohne daß sich der Schmelzpunkt wesentlich änderte. Die Lösungen dieser gelbroten Substanz zeigten in Wasser, Alkali und Äther violette

Fluoreszenz. Das saure Filtrat gab beim Einengen noch eine geringe Menge der über  $300^{\circ}$  sich zersetzenden Substanz. Durch Ausäthern wurde dann noch eine sirupöse Substanz erhalten.

Die hochschmelzende Säure konnte nach ihren Eigenschaften Aminoterephtalsäure sein, deren Schmelzpunkt nach noch unveröffentlichten, im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen von F. Faltis bei  $324$  bis  $325^{\circ}$  korr. liegt. In der Tat hat die Veresterung durch Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile Methylalkohol und Schwefelsäure<sup>1</sup> gezeigt, daß diese Säure vorlag. Das Veresterungsprodukt wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der entstandene Neutralester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei  $123$  bis  $126^{\circ}$ ; ein Mischschmelzpunkt mit Aminoterephtalsäuredimethylester aus Terephtalsäure vom Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ , den Herr Huppert dargestellt hatte, gab  $124$  bis  $126^{\circ}$ .<sup>2</sup> Der Schmelzpunkt des reinen Dimethylesters liegt nach Cahn-Speyer<sup>3</sup> bei  $133^{\circ}$ .

Bemerkenswert ist immerhin, daß ich die freie Aminoterephtalsäure weiß erhielt, während sie gewöhnlich gelb gewonnen wurde.<sup>4</sup>

### Einwirkung von Ammoniak auf Trimellithanhydrosäure.

(A.)  $0.5\text{ g}$  Trimellithsäure wurden in das Anhydrid übergeführt und mit möglichst konzentriertem wässrigem Ammoniak 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war stickstofffrei, schmolz bei  $206$  bis  $212^{\circ}$  und gab mit Trimellithsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

<sup>1</sup> Vgl. Cahn-Speyer, Monatshefte für Chemie, 28, 808 (1907).

<sup>2</sup> Die Dimethylester der 4-Amino-*i*-phtalsäure und Aminoterephtalsäure geben miteinander eine starke Schmelzpunktserniedrigung (Schmelzpunkt der verwendeten Proben  $125$  bis  $128^{\circ}$  und  $133$  bis  $133.5^{\circ}$ , Mischschmelzpunkt  $99$  bis  $111^{\circ}$ ). Daher sind die zur Identifizierung der aus den Trimellithamidsäuren entstehenden Aminophtalsäuren bestimmten Mischschmelzpunkte beweiskräftig.

Wegscheider.

<sup>3</sup> A. a. O., p. 805.

<sup>4</sup> Siehe z. B. Warren de la Rue und Müller, Ann. Chem. Pharm., 121, 92 (1862); Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 639 (1900).



0.0895 g verbrauchten  $13.4 \text{ cm}^3$  0.09532-n.-Kalilauge, entsprechend dem Äquivalentgewicht 70.1.

Bei Anwendung methylalkoholischen Ammoniaks ging nach dem Verdunsten des Methylalkohols und Ansäuern zuerst eine kleine Menge alkalilösliches Öl in den Äther, dann sehr wenig Substanz vom Schmelzpunkt  $176$  bis  $198^\circ$  mit äußerst schwacher Stickstoffreaktion, vermutlich vorwiegend aus Trimellithsäure bestehend. Nachfolgendes Ausschütteln mit Amylalkohol gab einen Stoff, der nach dem Reinigen mit Tierkohle bei  $159$  bis  $168^\circ$  schmolz. Er wurde mehrmals aus einem Methylalkohol-Benzolgemisch umkrystallisiert. Die schwerst lösliche Fraktion schmolz bei  $189$  bis  $195^\circ$  und gab folgende Mischschmelzpunkte: mit Trimellith-2-amidsäure  $191$  bis  $196^\circ$ , mit 1-Amidsäure  $181$  bis  $192^\circ$ ; also mit der 1-Amidsäure eine kleine Erniedrigung, mit der 2-Säure keine. Sie besteht also wahrscheinlich vorwiegend aus letzterer. Das entgegengesetzte Verhalten zeigte eine leichter lösliche Fraktion vom Schmelzpunkt  $176$  bis  $182$ : Mischschmelzpunkt mit 2-Amidsäure  $173$  bis  $180^\circ$  (Erniedrigung), mit 1-Säure  $178$  bis  $184^\circ$ . Sie bestand also wahrscheinlich hauptsächlich aus der 1-Amidsäure.

Demgemäß entstehen also bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Trimellithanhydrosäure beide Amidsäuren nebeneinander. Eine vollständige Trennung derselben scheint umständlich zu sein. Der Versuch wurde daher nicht weiter verfolgt.

---



## Über einige Derivate des $\alpha$ -Phenylchinolins. II.

von

Dr. Ernst Murmann, Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1910.)

Wie in meiner ersten Abhandlung<sup>1</sup> bereits erwähnt ist, entstehen durch die Einwirkung eines Gemisches von Pyroschwefelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Phenylchinolin, sobald von ersterer mehr angewendet wird, als zur Darstellung der Monosulfosäuren erforderlich ist, in steigender Menge Disulfosäuren. Wendet man auf 10 g der genannten Base 40 g der käuflichen Pyroschwefelsäure an, so resultieren bloß Disulfosäuren.<sup>2</sup>

Zur Darstellung dieser letzteren werden also in einem bedeckten Becherglase 10 g wohlgetrocknetes  $\alpha$ -Phenylchinolin mit 40 g Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der sofort entstehenden Reaktion erhitzt. Die Operation ist dann beendet, wenn nach etwa einstündigem Erhitzen ein Tropfen der Masse mit 5 Tropfen Wasser verdünnt, weder Krystalle ausscheidet (Monosulfosäuren) noch auch die Lösung durch Ammoniak getrübt wird ( $\alpha$ -Phenylchinolin). Dann wird die Masse in 150  $cm^3$  Wasser gegossen. Etwa in geringen Mengen noch vorhandene Monosulfosäure scheidet sich nach eintägigem Stehen in Krystallen ab. Die Lösung wird dann mit mehreren Litern Wasser verdünnt, erhitzt, mit Kohle entfärbt, dann siedend heiß mit der zur Neutralisation nötigen Menge

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1892, 58.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1892, 72.



Bariumcarbonat versetzt, filtriert und eingedampft, bis sich Krystalle auszuschcheiden beginnen. Nach dem Erkalten saugt man die Krystalle (*A*) ab und dampft die Mutterlauge wieder ein, läßt wieder krystallisieren und wiederholt diese Operationen so oft, bis nach längerem Stehen keine Ausscheidung von Krystallen mehr eintritt und die Mutterlauge dünne Sirupkonsistenz angenommen hat (*B*).

Aus mehreren Versuchen konnte ich berechnen, daß ziemlich genau ein Drittel der angewandten Base in das Sulfosalz (*A*) verwandelt war.

*A*. Die reinsten Partien der aus (*A*) durch Umkrystallisieren gewonnenen Substanz stellen kleine, fast weiße, aus langen, platten Nadeln bestehende kugelförmige Drusen dar. Sie sind das

Bariumsalz der Disulfosäure und enthalten 6 Moleküle Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 210° C. entweicht.

0·3275 g bei 210° C. getrocknete Substanz lieferte 0·4354 g CO<sub>2</sub> und 0·0544 g H<sub>2</sub>O.

0·6154 g lieferten bei 762 mm B. und 17° T. 16·3 cm<sup>3</sup> N.

0·4622 g lieferten 0·2150 g BaSO<sub>4</sub> und 0·2660 g lieferten 0·1232 g BaSO<sub>4</sub>.

Daher gefunden:

C = 36·26, H = 1·84, N = 3·09, Ba = 27·32, 27·21%.

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba:

C = 36·01, H = 1·80, N = 2·80, Ba = 27·37%.

0·5684 g verlor bei 210° C. 0·1062 g H<sub>2</sub>O = 18·69%.

0·3461 g verlor im Exsikkator während mehrerer Wochen bis 0·0567 g (entsprechend 5 Molekülen), beim Erhitzen auf 210° C. 0·0634 g H<sub>2</sub>O = 18·32%.

0·3290 g verlor bei 100 bis 120° C. 0·0588 g (5 Moleküle), bei 210° C. 0·0630 g H<sub>2</sub>O = 19·14%.

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba·6H<sub>2</sub>O = 17·77% H<sub>2</sub>O.

Das Kalksalz wurde aus ziemlich konzentrierter Lösung des Barytsalzes durch Versetzen mit Chlorcalciumlösung und Erkaltenlassen gewonnen. Es stellt lange, feine, schwefelgelbe Nadeln dar, die sich zu Bündeln zusammenlagern. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mäßig leicht in kochendem, und durch sein Aussehen sehr charakteristisch.

0.5448 g bei 180° C. getrocknetes Salz gab 0.0757 g CaO = 9.92%.

Berechnet für  $C_{15}H_9NS_2O_6Ca$  9.90%.

0.6967 g lufttrockenes Salz verlor im Exsikkator 0.0460 g = 6.6% =  $1\frac{1}{2}$  Moleküle, bei 100° C. 0.1224 g = 17.6% =  $4\frac{1}{2}$  Moleküle, bei 180° 0.1519 g = 21.8% = 6 Moleküle.

Berechnet für  $C_{15}H_9NS_2O_6Ca \cdot 6H_2O$  6.3, beziehungsweise 16.7, beziehungsweise 21.1%.

Das Zinksalz wurde aus 2 g des Bariumsalzes der Säure (A) durch Lösen desselben in etwa 150 cm<sup>3</sup> kochenden Wassers und Ausfällen durch reine Zinkchloridlösung erhalten. Es schied sich beim Erkalten in Drusen ab, die aus äußerst feinen, gelblichen, luftbeständigen Nadeln bestanden. Fällt man die konzentrierte Lösung des Bariumsalzes mit Zinkchlorid, oder dampft man die gemischte Lösung der beiden Salze auf dem Wasserbad ein, so erhält man größere, verfilzte Nadeln.

0.4842 g bei 180° C. getrocknetes Salz gab 0.1034 g ZnO.

Gefunden 17.13% Zink, berechnet für  $C_{15}H_9NS_2O_6Zn$  15.3%.

0.5973 g lufttrockenes Salz verlor bei 120 bis 130° C. 0.1025 g H<sub>2</sub>O, bei 180° C. 0.1158 g, hier unter geringer Zersetzung; demnach 17.1, beziehungsweise 19.4%.

Berechnet für  $C_{15}H_9NS_2O_6Zn \cdot 5H_2O$  17.3%.

B. Aus der Mutterlauge von (A) ließ sich mit keinem Salz eine schwerer lösliche Fällung gewinnen. Daher wurde das Barytsalz durch Alkohol gefällt, aber augenscheinlich war noch eine kleine Menge des Salzes (A) darinnen enthalten. Die Fällung wurde abgepreßt und der Untersuchung unterworfen.

0.3242 g, bei 210° C. getrocknet, gaben 0.4164 g CO<sub>2</sub> und 0.0492 g H<sub>2</sub>O.

0.1672 g ergaben 0.0774 g BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden C = 35.02%, H = 1.68%, Ba = 27.22%.

Berechnet für  $C_{15}H_9NS_2O_6Ba$  C = 36.01%, H = 1.80%, Ba = 27.37%.

0.5850 g abgepreßtes Salz verlor bei kurzem und längerem Liegen an der Luft 0.0375 g = 6.4% = 1 Molekül, bei 100° C. 0.1799 g = 30.7% = 10 Moleküle, bei 210° C. 0.1960 g = 33.5% = 12 Moleküle.

Berechnet für  $C_{15}H_9NS_2O_6Ba \cdot 12H_2O$  3.5, 26.5, 30.1% H<sub>2</sub>O.

Die Kalischmelze von (A) ergab bei 250 bis 270° bei schlechter Ausbeute nach der Fällung mit Kohlensäure und

Ausziehen mit Äther ein rotes Phenol, schwerlöslich in Alkohol und Benzol. Aus Chloroform umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 140 bis 141° C.

Da diese Arbeit mit Rücksicht auf die mir hier zur Verfügung stehende Einrichtung nicht fortgesetzt werden kann, so sehe ich mich gezwungen, sie unvollendet zu veröffentlichen.



# REGISTER.

---

# RÉGISTER

## Autorenregister.

---

### A.

- Andreasch, R.:** Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte. (X. Mitteilung.) 785—795.
- Antulich, O.:** Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte. (IX. Mitteilung.) 891—895.
- Auer v. Welsbach, C.:** Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. VI. Über die chemische Untersuchung der Aktinium enthaltenden Rückstände der Radiumgewinnung. I. Teil. 1159 bis 1202.
- Auspitzer, O.:** siehe Wegscheider, R., Perndanner, H.F. und Auspitzer, O.

### B.

- Bamberger, M. und Krüse, K.:** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (VI. Mitteilung.) 221—244.
- Beutel, E.:** Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium. 871—881.
- Über die Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür und Goldhydroxyd. 883—886.
  - Über die Löslichkeit fein verteilten Goldes in Ferrocyankaliumlösungen. 887—890.
- Biehler, A. v.:** siehe unter Skraup, Zd. H., Krause, E. und Biehler, A. v.
- siehe auch unter Skraup, Zd. H., Biehler, A. v., Lang, R., Philippi, E. und Priglinger, J.
- Böttcher, B.:** siehe Skraup, Zd. H. und Böttcher, B.
- Bolland, A.:** Mikrochemische Studien. 387—419.
- Brassert, W.:** siehe Kremann, R. und Brassert, W.

### D.

- Dafert, F. W. und Miklauz, R.:** Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Metallen. (I. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) 981—996.
- — Notiz über antike Glasspiegel. 781—784.



- Doelter, C.:** Die Elektrizitätsleitung in Krystallen bei hohen Temperaturen. 493—556.
- und **Sirk, H.:** Beitrag zur Radioaktivität der Minerale. (I. Mitteilung.) 319—328.
- — Über den verschiedenen Einfluß der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen auf die Farben fester Körper. (Mit 4 Textfiguren.) 1057—1066.
- Dollinger, J.:** Additionsverbindungen gewisser aromatischer Amine mit Phenolen. 643—656.

## E.

- Eckert, A.:** siehe Meyer, H. und Eckert, A.
- Erdös, G.:** Über Galloflavin. 804—814.
- Erthal, Br.:** siehe Herzig, J. und Erthal, Br.

## F.

- Faltis, F.:** Über die Konstitution des Berberins sowie über einige Abkömmlinge desselben. 557—581.
- Felix, A. und Friedländer, P.:** Über indigoide Farbstoffe. (VI. Mitteilung: Aliphatisch-aromatische Verbindungen. (Mit 1 Textfigur.) 55—80.
- Flaschner, O. und Rankin, J. G.:** Die Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme: Substituierte Benzoesäuren und Wasser. (Mit 13 Textfiguren.) 23—50.
- Franke, A. und Hankam, O.:** Die Einwirkung von Natriummalonester auf 1,10-Dibromdekan. 177—189.
- Friedl, F.:** Über 2,3-Oxynaphthoesäure und deren Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd. 917—932.
- Friedlaender, P.:** siehe Felix, A. und Friedländer, P.

## G.

- Goldschmiedt, G. und Zerner, E.:** Über das Scutellarin. 439—491.

## H.

- Haiser, F. und Wenzel, F.:** Über Karnin und Inosinsäure. (IV. Mitteilung.) 357—361.
- Hankam, O.:** siehe Franke, A. und Hankam, O.
- Herzig, J.:** Über Galloflavin. VI. Mitteilung: Über Laktonfarbstoffe. 799—818.
- und **Erthal, Br.:** Notiz über die Darstellung des Hexa- und Pentamethylphloroglucins. 827—831.
- und **Schmidinger, F.:** Über Kondensationsprodukte der Di- und Trimethyläthergallussäure. (VII. Mitteilung über Laktonfarbstoffe.) 819 bis 826.

- Hönigschmid, O.: siehe unter Richards, Th. W. und Hönigschmid, O.  
 Hofmeier, F.: siehe Kremann, R. und Hofmeier, F.  
 Hub, A.: siehe Meyer, H. und Hub, A.

## J.

- Jaroschy, St.: Über die Bildung von Acylderivaten des Phenylhydrazins in wässriger Lösung. (Mit 14 Textfiguren.) 951—967.

## K.

- Kirpal, A.: Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsäuren. II. Mitteilung. 295—299.  
 — Über Betaïnbildung und sterische Hinderung. 969—979.  
 Klemenc, A.: siehe unter Wegscheider, R. und Klemenc, A.  
 Knöpfer, G.: Gegenseitige Umsetzung von Semicarbazonen und Phenylhydrazonen. 87—110.  
 Kohn, M.: Entstehung von *o*-Nitrotoluol aus dem 1,2,4-Dinitrotoluol. 745 u. 746.  
 — Eine neue Gruppe substituierter Dioxindole. 747—751.  
 Komnenos, T.: Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle. 111—122.  
 — Über einen neuen synthetischen Übergang von der Fettreihe in die aromatische. (Vorläufige Mitteilung.) 135—141.  
 — Über die beim Alkylersatz im Äthylmalonat entstehenden Nebenprodukte. 421—438.  
 — Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetessigester. 687—693.  
 Krause, E.: siehe Skraup, Zd. H. und Krause, E.  
 — siehe auch unter Skraup, Zd. H., Krause, E. und Biehler, A. v.  
 Kremann, R.: Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt in saurer und alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 2 Textfiguren.) 165—176.  
 — Über die Energieänderungen binärer Systeme. I. (Zur Beständigkeit der Verbindung Phenol-Anilin im flüssigen Zustande.) (Mit 1 Textfigur.) 203—209.  
 — Zur Theorie der Äthylenbildung. (Mit 3 Textfiguren.) 211—220.  
 — Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure. 245 bis 274.  
 — Zur Kenntnis quaternärer und quinternärer Systeme. Das System Alkohol, Äther, Wasser, Schwefelsäure, Äthylschwefelsäure bei 0°. (Mit 2 Textfiguren.) 275—284.  
 — Zur Kinetik der Äthylätherbildung aus Alkohol und Äthylschwefelsäure. (Mit 2 Textfiguren.) 671—685.  
 — Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (IV. Mitteilung.) Phenol und methylierte Harnstoffe. 843—853.

**Kremann, R.:** Über die binären Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Nitroaniline. 855—859.

- Berichtigung zu meiner Arbeit: »Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure.« 1031—1033.
- und **Brassert, W.:** Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades in Wasser-Alkoholgemischen. (Mit 2 Textfiguren.) 195—200.
- und **Hofmeier, F.:** Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und 2,4-Dinitrophenol. (Mit 1 Textfigur.) 201 u. 202.
- und **Neumann, H.:** Zur Kinetik der Bildung von Methylschwefelsäure und von Dimethyläther. 1051—1056.

**Krüse, K.:** siehe Bamberger, M. und Krüse K.

## L.

**Lang, R.:** siehe Skraup, Zd. H., Biehler, A. v., Lang R., Philippl, E. und Priglinger, J.

**Langstein, E.:** Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Pyrens. 861—870.

**Lux, P.:** Weitere Versuche über das Reten. 939—949.

## M.

**Meyer, H. und Eckert, A.:** Über das fette Öl und das Wachs der Kaffeebohnen. 1227—1251.

- und **Hub, A.:** Zur Kenntnis der aromatischen Fluorverbindungen und über die Bestimmung des Fluors in denselben. 933—938.

**Miklaur, R.:** siehe Dafert, F. W. und Miklaur, R.

**Morgenstern, O.:** Über Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen. 285—294.

- und **Zerner, E.:** Versuche zur Synthese des 1,5-Diaminopentanol-3. 777—780.

**Mossler, G.:** Über die Einwirkung von Bromcyan auf Brucin und Strychnin. 1—22.

- Über die Bildung von Aminperoxyden bei Brucin und Strychnin. 329 bis 345.

**Murmann, E.:** Über einige Derivate des  $\alpha$ -Phenylchinolins. II. 1303—1306.

## N.

**Neumann, H.:** siehe Kremann, R. und Neumann, H.

## P.

**Perndanner, H. F.:** siehe Wegscheider, R., Perndanner, H. F. und Auspitzer, O.



**Pfannl, M.:** Über den Verlauf der Hydrolyse von Proteinen mit wässriger oder mit alkoholischer Salzsäure. 81—85.

— Über den Austausch der Alkyle bei den Estern organischer Säuren. 301—317.

**Philippi, E.:** siehe Skraup, Zd. H., Biehler, A. v., Lang, R., Philippi, E. und Priglinger, J.

**Pollak, J. und Tucaković, R.:** Über symmetrische Trithiophenole. 695—707.

**Pribram, B. O.:** Über eine Modifikation bei der Fischer'schen Estermethode. 51—54.

**Priglinger, J.:** siehe Skraup, Zd. H. und Priglinger, J.

— siehe auch Skraup, Zd. H., Biehler, A. v., Lang, R., Philippi, E., Priglinger, J.

## R.

**Rankin, J. G.:** siehe unter Flaschner, O. und Rankin, J. G.

**Richards, Th. W. und Hönigschmid O.:** Revision des Atomgewichtes des Calciums I. Analyse des Calciumbromids. 1203—1226.

**Ruzicka, G.:** Über Purpurogallin. 814—818.

## S.

**Schmidinger, F.:** siehe Herzig, J. und Schmidinger F.

**Schmidt, M. v.:** Zur Kenntnis der Korksubstanz. (III. Mitteilung.) 347—356.

**Seer, Chr. und Weitzenboeck, R.:** Über acylierte Aminoanthrachinone und Anthrachinonmerkaptane und ihr Verhalten zur pflanzlichen Faser. 371 bis 377.

— — Über die Einwirkung von Benzylchlorid und Monochloressigsäure auf Aminoanthrachinone. 379—386.

**Sigmund, W.:** Über ein äskulinspaltendes Enzym und über ein fettspaltendes Enzym in *Aesculus Hippocastanum* L. 657—670.

**Sirk, H.:** siehe Doelter, C. und Sirk, H.

**Skraup, Zd. H. und Böttcher, B.:** Über die Methylierung von Gelatine. 1035 bis 1050.

— und **Krause, E.:** Partielle Hydrolyse von Proteinen durch Schwefelsäure. 143—148.

— — Über partielle Hydrolyse von Casein. 149—163.

— und **Priglinger, J.:** Eine Bildungsweise von Dimethylpyron. 363—369.

— **Krause, E. und Biehler, A. v.:** Über den kapillaren Aufstieg von Säuren. 753—776.

— **Biehler, A. v., Lang, R., Philippi, E. und Priglinger, J.:** Über den kapillaren Aufstieg von Salzen. (Mit 3 Textfiguren.) 1067—1158.

**Späth, E.:** Über den Einfluß der Orthosubstitution bei der Bildung der Aldehyddiacetate. 191—194.

**Späth, E.:** siehe auch unter Wegscheider, R. und Späth, E.

**Suida, H. jun.:** Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids. 583—616.

## T.

**Tucaković, R.:** siehe Pollak, J. und Tucaković, R.

## W.

**Wagner, K. L. und Zerner, E.:** Das binäre System Pyridin-Rhodankalium. 833—842.

**Wegscheider, R. und Klemenc, A.:** Über die Nitrierung der Hemipinsäure und ihrer Ester. (Mit 2 Textfiguren.) 709—743.

— und **Späth, E.:** Über Abkömmlinge des Aldols und Crotonaldehyds. 997—1029.

— **Perndanner, H. F. und Auspitzer, O.:** Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIII. Abhandlung: Über Trimellithsäure. 1253—1301.

**Weitzenboeck, R.:** siehe auch Seer, Chr. und Weitzenboeck, R.

**Wenzel, F.:** siehe Haiser, F. und Wenzel, F.

**Wolf, H.:** Über Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden. 903—916.

## Z.

**Zangerle, J.:** Über Naphtindolinbasen. 123—134.

**Zellner, J.:** Zur Chemie der höheren Pilze. V. Mitteilung: Über den Maisbrand (*Ustilago Maydis* Tulasne). 617—634.

— Zur Chemie der höheren Pilze. VI. Mitteilung: Chemische Beziehungen zwischen höheren parasitischen Pilzen und ihrem Substrat. 635—641.

**Zerner, E.:** Notiz über Benzoylloxanthon. 797 und 798.

— siehe auch Goldschmidt, G. und Zerner, E.

— siehe auch unter Morgenstern, O. und Zerner, E.

— siehe auch Wagner, K. L. und Zerner, E.

**Zmerzlikar, F.:** Über die Konstitution des  $\alpha$ -Pyrokresols. 897—902.

## Sachregister.

### A.

- Acenaphten:** Verbindung desselben mit 1 Mol 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure. O. Morgenstern. 288 u. 289.
- Acetaldehyd:** Darst., Eig. und Zus. von Kondensationsprodukten desselben. R. Wegscheider u. E. Späth. 102<sup>8</sup> u. 1029.
- Acetat** des 1-Chlorcrotylalkohols: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aldol wie auch auf Crotonaldehyd. Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1022.
- Acetophenon:** Umsetzung des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 104.
- 1-Acetoxybenzyl-2-Acetoxynaphthoesäuremethylester-(3):** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 durch Acetylierung. Eig. F. Friedl. 926.
- 1-Acetoxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus dem 1-Hydroxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 durch Acetylierung. Eig., Zus. F. Friedl. 925 u. 926.
- Acetylderivat**  $C_{18}H_{14}O_{10}$ : Darst. aus dem Produkte der Entmethylierung des Tetramethylogalloflavins. Eig., Zus. J. Herzig. 813 u. 814.
- Acetyl-2,6-Dinitroisovanillinsäure:** Darst. aus Dinitroisovanillinsäure. Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 722 u. 723.
- Acetylentetracarbonsäureäthylester:** Umsetzung desselben mittels Natriummethylat zum Tetramethylester, Entstehung aus dem Tetramethylester durch Einwirkung von Natriummethylat. T. Komnenos. 119—121.
- Acetylentetracarbonsäuremethylester:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Malonsäureäthylester und Natriummethylat. Eig., Zus., Verseifung zur freien Säure, Entstehung aus dem Tetraäthylester durch Einwirkung von Natriummethylat. T. Komnenos. 112 u. f.
- Umsetzung desselben mit Natriumäthylat zum Tetraäthylester. T. Komnenos. 120.



**Acetylessigsäureäthylester:** Überführung durch Einwirkung von Natrium-methylat in den Methylester, Entstehung aus dem Methylester und Natriumäthylat. T. Komnenos. 687 u. f.

- Überführung durch Einwirkung von Natriumamylat in Amylacetessig-ester sowie in Dehydracetsäure. T. Komnenos. 690 u. f.

**Acetylessigsäuremethylester:** Entstehung aus dem Äthylester und Natrium-methylat. Zus. T. Komnenos. 687 u. 688.

- Überführung desselben durch Einwirkung von Natriumäthylat in Acet-essigsäureäthylester. T. Komnenos. 689 u. f.

**Acetylmethylnorbromoxyberberin:** Darst., Eig., Zus. F. Faltis. 577.

**Acetylmethylnoroxxyberberin:** Darst., Eig., Zus. F. Faltis. 575.

**Acetyl-4-nitroguajakol** (Acetyl-4-nitrobrenzkatechin-2-methyläther): Darst., Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 738.

**Acetylprodukt** der Tetramethyloflavellagsäure: Darst., Eig., Zus. Verseifung zur Tetramethylflavellagsäure. J. Herzig u. F. Schmidinger. 822 u. 823.

- des Purpurogallins: Darst., Eig. desselben. J. Herzig. 815.

**Acetylsalicylsäure:** Schmelz- und Sättigungskurve des binären Systems derselben und Wasser. O. Flaschner u. J. G. Rankin. 45 u. 46.

**Acetyltrimethylscutellarein:** Darst., Eig. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 468.

**Acylderivate** des Phenylhydrazins (Formylderivat, Acetylderivat, Propionyl-derivat, Butyrylderivat und Isobutyrylderivat): Verlauf der Bildung derselben in wässriger Lösung. St. Jaroschy. 951 u. f.

**Additionsprodukt** der 2-Benzoyl-3,4-Dioxybenzoesäure und Dioxybenzophenon: Darst., Eig., Zus. F. Faltis. 564 u. 565.

- von Dianisidin mit  $\beta$ -Naphthol (1:2): Darst., Eig., Zus. desselben. J. Dollinger. 652 u. 653.
- von  $\alpha$ -Naphthylamin und  $\alpha$ -Naphthol (1:1): Darst., Eig., Zus. J. Dollinger. 653.
- von  $\alpha$ -Naphthylamin und  $\beta$ -Naphthol (1:1): Darst., Eig., Zus. J. Dollinger. 653 u. 654.
- von  $\beta$ -Naphthylamin und  $\beta$ -Naphthol (1:1): Darst., Eig., Zus. desselben. J. Dollinger. 654.

**Additionsverbindung** von Benzidin und Hydrochinon (1:1): Darst., Eig., Zus. J. Dollinger. 646 u. 647.

- von Benzidin und  $\beta$ -Naphthol (1:2): Darst., Eig., Zus. J. Dollinger. 648 u. 649.
- von Dianisidin und Hydrochinon (1:1): Darst., Eig. u. Zus. derselben. J. Dollinger. 651 u. 652.
- von *o*-Tolidin mit Hydrochinon (1:1): Darst., Eig. u. Zus. derselben. J. Dollinger. 649 u. 650.
- von Tolidin mit  $\alpha$ -Naphthol (1:1): Darst., Eig., Zus. J. Dollinger. 650.
- von Tolidin mit  $\beta$ -Naphthol (1:2): Darst., Eig. u. Zus. derselben. J. Dollinger. 651.

**Äskulase:** Anwesenheit derselben, d. i. eines äskulinspaltenden Enzyms in der Rinde und in den Samenschalen der Roßkastanie. W. Sigmund. 657 u. f.

**Ätherester**  $C_{18}H_{20}O_9$ : Darst. aus Tri- oder aus dem Tetramethyloisogalloflavin, Eig., Zus. Verseifung zur Äthersäure  $C_{17}H_{18}O_9$ . J. Herzig. 810 u. f.

**Äthersäure**  $C_{16}H_{16}O_9$ : Darst. aus dem Ätherester  $C_{18}H_{20}O_9$  durch Verseifung, Eig., Zus., Rückverwandlung in den Ätherester  $C_{18}H_{20}O_9$ , Überführung durch Abspaltung von Kohlendioxyd in den Körper  $C_{15}H_{16}O_7$ . J. Herzig. 811 u. 812.

**Äthyläther:** siehe unter Äthylätherbildung.

**Äthylätherbildung:** aus Alkohol und Äthylschwefelsäure. Kinetik derselben. R. Kremann. 671 u. f.

**Äthylenbildung:** aus Alkohol und Schwefelsäure, Theorie derselben. R. Kremann. 211—220.

**Äthylester** des Kondensationsproduktes des Trithiomethylphloroglucins mit Monochloressigsäure: Darst., Eig., Zus. J. Pollak u. R. Tucaković. 701.

— des Kondensationsproduktes des Trithiophloroglucins mit Monochloressigsäure: Darst., Eig., Zus. J. Pollak u. R. Tucaković. 706.

**Äthylidendiacetat:** Entstehung desselben bei der Acetylierung des Aldols. Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1006.

**Äthylmalonat:** Nachweis, daß als Nebenprodukte der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion ein Ester  $C_9H_{12}O_7$  (vielleicht  $\alpha\gamma\gamma$ -Acetontricarbonsäuremethylester), ferner ein isomerer Ester  $C_9H_{12}O_7$ , ein Ester  $C_{12}H_{16}O_9$  (vielleicht  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxy- $\alpha\epsilon\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäuremethylester), noch ein Ester  $C_9H_{12}O_7$ , ein Ester  $C_{14}H_{18}O_{11}$  (vielleicht  $\alpha, \alpha, \gamma, \delta, \delta$ -Butanon-pentacarbonsäureester) und schließlich ein Ester  $C_{12}H_{16}O_8$  (vielleicht  $\alpha$ -Methyl- $\alpha\gamma\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester) entstehen. T. Komnenos. 421 u. f.

**Äthylschwefelsäure:** Gleichgewichte der Reaktion  $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + C_2H_5HSO_4$  bei verschiedenen Temperaturen. R. Kremann. 245 u. f.

— Bildungsgeschwindigkeit derselben aus Alkohol und Schwefelsäure bei 40° und bei 51°. R. Kremann. 263 u. f.

— Kinetik des Zerfalles derselben in wässriger Lösung bei 55° und 66°. R. Kremann. 256 u. f.

— Kinetik der Äthylätherbildung aus derselben und Alkohol. R. Kremann. 671 u. f.

**Äthylschwefelsaurer Baryt:** Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt in saurer und in alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen. R. Kremann. 165—176.

**Aktinium** enthaltende Rückstände von der Radiumgewinnung, chemische Untersuchung derselben. C. Auer v. Welsbach. 1159 u. f.

**Alanin:** Überführung durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in  $\alpha$ -dithiocarbaminpropionsaures Ammon. R. Andreasch. 788 u. f.

— Isolierung desselben aus den Produkten der Hydrolyse der Methylgelatine, Zus. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1046.

- Aldazin** des 1,3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds: Darst., Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 74.
- Aldol**: Acetylierung desselben unter verschiedenen Versuchsbedingungen, Isolierung von Äthylidendiacetat, Aldoltriacetat, Aldolmonoacetat, Dialdanacetat, Crontanaldehyddiacetat hierbei. R. Wegscheider u. E. Späth. 1006 u. f.
- Entstehung des Diacetats des Körpers  $C_{12}H_{20}O_4$  und des Monoacetats des Körpers  $C_{16}H_{28}O_6$  bei der Acetylierung desselben. R. Wegscheider u. E. Späth. 1012 u. f.
  - Überführung desselben durch Einwirkung von Acetylchlorid in das Acetat des 1-Chlorcrotylalkohols. R. Wegscheider u. E. Späth. 1022.
- Aldolmonoacetat**: Entstehung bei der Acetylierung des Aldols, Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1007 u. f.
- Aldol-*p*-nitrophenylhydrazon**: Darst., Eig. und Zus. desselben. R. Wegscheider u. E. Späth. 1027.
- Aldoloxim**: Darst., Eig. und Zus. desselben. R. Wegscheider u. E. Späth. 1023.
- Aldolphenylhydrazon**: Darst., Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1023 u. 1024.
- Aldoltriacetat**: Entstehung desselben bei der Acetylierung des Aldols unter verschiedenen Versuchsbedingungen, Zus., Eig. R. Wegscheider u. E. Späth. 1006 u. f.
- Verhalten desselben, Überführung durch Einwirkung von Brom in Bromcrotonaldehyd. R. Wegscheider u. E. Späth. 1018 u. f.
- Alkohol**: Gleichgewichte der Reaktion  $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5HSO_4 + H_2O$  bei verschiedenen Temperaturen. R. Kremann. 245 u. f.
- Einfluß desselben als eines indifferenten Lösungsgenossen auf den kapillaren Aufstieg. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1087 u. f.
  - Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure. R. Kremann. 1031—1033.
  - Kinetik der Äthylätherbildung aus demselben und Äthylschwefelsäure. R. Kremann. 671 u. f.
- Allobrucin**: Darst. aus dem Bromcyananlagerungsprodukt des Brucins, Eig., Zus., Darst., Eig. und Zus. des Bromhydrates und des Chlorhydrates, optisches Drehungsvermögen, Jodmethylat, Überführung in das Allobrucinperoxyd, das Allobrucinoxid und in Allobrucinsäure. G. Mossler. 10 u. f.
- Allobrucinoxid**: Darst. aus dem Peroxyd, Eig., Zus. G. Mossler. 15 u. f.
- Allobrucinperoxyd**: Darst., Eig., Zus., Überführung in das Allobrucinoxid. G. Mossler. 14 u. f.
- Allobrucinsäure**: Darst. aus Allobrucin. Eig., Zus., Überführung in das Nitrosaminchlorhydrat. G. Mossler. 18 u. f.
- Aluminiumsalze** (Aluminiumsulfat, Kalialaun, Aluminiumchlorid): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup u. A. v. Biehler. 1129—1132.
- Amanitol**: Nachweis desselben in Maisbrand. J. Zellner. 633.



- Ameisensäure:** Verlauf der Umsetzung derselben mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung. St. Jaroschy. 951 u. f.
- Amid** aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 2-Aminoanthrachinon: Darst., Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 373 u. 374.
- aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1-Aminoanthraninon: Darst., Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 375.
  - aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon: Darst., Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 375 u. 376.
- p-Amidoacetophenon:** Darst., Eig. und Zus. des Semicarbazons, Darst., Eig. und Zus. des Phenylhydrazons, Umsetzung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon. E. Knöpfer. 105 u. 106.
- Amidobenzoensäuren** (*o*-, *m*- und *p*-): Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme derselben und Wasser. O. Flaschner u. J. G. Rankin. 40 u. f.
- 2-Aminoanthrachinon:** Überführung in ein Amid durch Einwirkung von Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 373 u. 374.
- 1-Aminoanthrachinon:** Überführung durch Einwirkung von Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid in ein Amid. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 375.
- Überführung durch Einwirkung von Benzylchlorid in 1-Benzylaminoanthrachinon, von Monochloressigsäure in 1-Anthrachinonylglyzin. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 381 u. 382, 385 u. 386.
- 1-Aminobenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 durch Einwirkung von Ammoniak, Eig., Zus. F. Friedl. 928.
- 4-Amino-*i*-phtalsäure:** Entstehung durch Abbau aus der Trimellith-1-monamidsäure. Eig. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1297 u. 1298.
- Aminoterephtalsäure:** Entstehung derselben aus der Trimellith-2-monamidsäure durch Abbau. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1299 u. 1300.
- Aminperoxyde:** Bildung solcher aus Strychnin und aus Brucin. G. Mossler. 334 u. f.
- Ammoniakgas**, trockenes: Anwendbarkeit desselben zur Isolierung der Ester der Aminosäuren aus ihren Chlorhydraten. B. O. Pribram. 51 u. f.
- Amylacetessigester:** Entstehung aus dem Äthylester durch Einwirkung von Natriumamylat, Zus. T. Komnenos. 690 u. f.
- Anhydrid** der Phellonsäure: Darst., Eig., Zus. M. v. Schmidt. 348 u. f.
- 1-Anilidobenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 und Anilin, Eig., Zus. Chlorhydrat. F. Friedl. 929.
- Anilin-Phenol:** Zur Beständigkeit dieser Verbindung in flüssigem Zustande. R. Kremann. 203—209.

**Anisaldehyd:** Überführung des Semicarbazons in das Phenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 93 u. 94.

***v-p*-Anisidylrhodanin:** Darst. aus *p*-anisidylthiocarbaminsäurem Ammon und Monochloressigester, Eig., Zus., Kondensation mit Benzaldehyd zu  $\beta$ -Benzyliden-*v-p*-Anisidylrhodanin mit *m*-Nitrobenzaldehyd zu  $\beta$ -*m*-Nitrobenzyliden-*v-p*-Anisidylrhodanin. O. Antulich. 891 u. f.

— Kondensation mit *p*-Oxybenzaldehyd zum  $\beta$ -*p*-Oxybenzyliden-*v-p*-Anisidylrhodanin, mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd zum  $\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-*v-p*-Anisidylrhodanin, mit Vanillin zu  $\beta$ -*p*-Oxy-*m*-Methoxybenzyliden-*v-p*-Anisidylrhodanin. O. Antulich. 894 u. f.

**1-Anthrachinonmerkaptan:** Überführung durch Einwirkung von Benzoylchlorid in das Benzoyl-1-Anthrachinonmerkaptan. Chr. Seer u. R. Weizenböck. 377.

**Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid:** Überführung in ein Amid durch Einwirkung von 2-Aminoanthrachinon. Chr. Seer u. R. Weizenböck. 373 u. 374.

**Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid:** Überführung durch Einwirkung von 1-Aminoanthrachinon sowie von 1,5-Diaminoanthrachinon in die entsprechenden Amide. Chr. Seer u. R. Weizenböck. 375 u. 376.

**1-Anthrachinonylglycin:** Darst. aus 1-Aminoanthrachinon, Monochloressigsäure und Natriumacetat, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weizenböck. 385.

**Anthranilsäure:** Kondensation mit Benzaldehyd zur Benzalanthranilsäure, mit *p*-Toluylaldehyd zur *p*-Tolylidenanthranilsäure, mit *o*-Nitrobenzaldehyd zur *o*-Nitrobenzalanthranilsäure, mit *p*-Nitrobenzaldehyd zur *p*-Nitrobenzalanthranilsäure, mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur *m*-Nitrobenzalanthranilsäure. H. Wolf. 905—907.

— Kondensation mit Salicylaldehyd zur *o*-Oxybenzalanthranilsäure, mit *p*-Oxybenzaldehyd zur *p*-Oxybenzalanthranilsäure, mit *m*-Oxybenzaldehyd zur *m*-Oxybenzalanthranilsäure, mit *o*-Methoxybenzaldehyd zur *o*-Methoxybenzalanthranilsäure, mit *p*-Methoxybenzaldehyd zur *p*-Methoxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 908—912.

— Kondensation mit Dimethylaminobenzaldehyd zur Dimethylaminobenzalanthranilsäure, mit 3,4-Dioxybenzaldehyd zur 3,4-Dioxybenzalanthranilsäure, mit Vanillin zur (3)-Methoxy-(4)-Oxybenzalanthranilsäure, mit Piperonal zum Methylenäther der (3,4)-Dioxybenzalanthranilsäure, mit Zimtaldehyd zur Cinnamylidenanthranilsäure. H. Wolf. 912—915.

**Antike Glasspiegel:** siehe unter Glasspiegel, antike.

**Aromatische Amine:** Additionsprodukte solcher (Benzidin, *o*-Tolidin, Dianidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und  $\beta$ -Naphthylamin) mit Phenolen. J. Dollinger. 646 u. f.

**Arsenige Säure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 765.

**Arsensäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 763.

**Atomgewichtsbestimmung** des Calciums: siehe unter Calcium.

## B.

**Barbitursäure:** Kondensation mit  $\alpha$ -Isatinanilid zum Dioxypyrimidin-2-indol-indigo. A. Felix u. P. Friedländer. 78 u. 79.

**Bariumjodid:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1100 u. 1101.

**Bariumsalz** der 3,5-Dinitro-*p*-Oxybenzoesäure: Darst. zur Identifizierung, Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 463.

— der  $\alpha$ -Phenylchinolindisulfosäure: Darst., Eig. und Zus. desselben. E. Murmann. 1304.

— des Phenylsazons der Glucuronsäure: Darst., Eig., Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 476 u. f.

— des Scutellarins: Darst., Eig., Zus. G. Goldschmiedt und E. Zerner. 450.

— einfachsaures, der Trimellithsäure: Darst., Eig., Zus. desselben. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1267.

**Baryt**, äthylschwefelsaurer: siehe unter äthylschwefelsaurer Baryt.

— Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 540—542.

**Baryte:** Nachweis, daß Baryte verschiedener Provenienz nicht radioaktiv sind. C. Doelter u. H. Sirk. 327 u. 328.

**Benzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von Benzaldehyd und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 905 u. 906.

**Benzaldehyd:** Kondensationsprodukt desselben mit Dimethoxycumaranon. A. Felix u. P. Friedländer. 67.

— Kondensation mit  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure zur  $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 790 u. 791.

— Kondensation mit  $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin zum  $\beta$ -Benzyliden- $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin. O. Antulich. 893.

— Kondensation mit Anthranilsäure zur Benzalanthranilsäure. H. Wolf. 905 u. 906.

— Umwandlung des Semicarbazons in das Hydrazon durch Phenylhydrazin und des Phenylhydrazons in das Semicarbazon durch Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 90 u. 91.

**Benzidin:** Darst., Eig. und Zus. der Verbindungen desselben mit Hydrochinon sowie mit  $\beta$ -Naphthol. J. Dollinger. 646 u. 647, 648 u. 649.

**Benzoessäure:** Entstehung derselben neben Protokatechusäure bei der Kalischnmelze der 2-Benzoyl-3,4-Dioxybenzoessäure. F. Faltis. 564.

— Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 758.



- Benzoessäuremethylester:** Überführung in den Propylester durch Einwirkung von propylalkoholischem Kali. M. Pfannl. 315 u. 316.
- Benzoessäurepropylester:** Entstehung aus dem Methylester durch Einwirkung von propylalkoholischem Kali, Zus. M. Pfannl. 315 u. 316.
- Benzol:** Einwirkung desselben auf Chinolinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid siehe unter Chlinolinsäureanhydrid.
- Benzolsulfosäuren:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 761 u. 762.
- Benzoyl-1-Anthrachinonmerkaptan:** Darst. aus Benzoylchlorid und 1-Anthrachinonmerkaptan, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 377.
- 2-Benzoyl-3,4-Dimethoxybenzoessäure:** Darst. durch Oxydation von Phenyl-dihydroberberin, Eig., Zus., Spaltung durch die Kalischmelze in Protocatechusäure und Benzoessäure, Überführung durch Einwirkung von siedender Jodwasserstoffsäure in ein Additionsprodukt von 2-Benzoyl-3,4-Dioxybenzoessäure und Dioxybenzophenon, partielle Entmethylierung mittels Chlorwasserstoff. F. Faltis. 562—565.
- Benzoyleuxanthon:** Entstehung des weißen Dibenzoylderivates und des gelben Monobenzoylderivates bei der Benzoylierung des Euxanthons. E. Zerner. 797 u. 798.
- $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure:** Darst. aus dem Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester- $\alpha$ -Chlorid durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid. Eig., Zus. A. Kirpal. 297 u. 298.
- $\beta$ -Benzoylpikolinsäure:** Ausschließliche Entstehung derselben bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Chinolinsäureanhydrid. A. Kirpal. 296 u. 297.
- Entstehung derselben aus dem Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester- $\beta$ -Chlorid durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid. A. Kirpal. 298 u. 299.
- 1-Benzyl-2-Acetoxynaphthoesäure-3:** Darst., Eig., Zus. F. Friedl. 931.
- 1-Benzylaminoanthrachinon:** Darst. aus Benzylchlorid und 1-Aminoanthrachinon, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 381.
- Benzylderivat des Dioxindols:** Darst. aus Isatin und Benzylmagnesiumbromid. Eig., Zus. M. Kohn. 749 u. 750.
- Benzylidenaceton:** Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon und des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 108 u. 109.
- $\beta$ -Benzyliden- $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin:** Darst. aus Benzaldehyd und  $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin, Eig., Zus. O. Antulich. 893.
- $\beta$ -Benzylidenrhodaninglycylglycin:** Darst. aus Benzaldehyd und Rhodaninglycylglycin, Eig., Zus. R. Andreasch. 794.
- $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure:** Darst. aus Benzaldehyd und  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 790 u. 791.
- 1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäure-3:** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 durch Einwirkung von Jodwasserstoff, Eig., Zus., Silbersalz, Methylester, Acetylderivat. F. Friedl. 929—932.

**1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst., Eig., Zus. F. Friedl. 931 u. 932.

**Berberin:** Konstitution desselben. F. Faltis. 557 u. f.

— Nachweis, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf Berberin wahrscheinlich unreines Tetrahydroberberin neben Oxyberberin entsteht. F. Faltis. 565 u. f.

**Bernsteinsäure:** Kondensation mit Tetraacetyläthan zum Körper  $C_{14}H_{16}O_6$ . T. Komnenos. 135 u. f.

— Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 757 u. 758.

**Bibromderivat** des Dimethoxycumaranons: Darst., Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedländer. 65.

**Biphenylenoxyd:** Verbindung desselben mit 2 Molen 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure. O. Morgenstern. 292 u. 293.

**Blausäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 774 u. f.

**Bleifolie:** Anwendung derselben zur Herstellung antiker Glasspiegel. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 784.

**Bleisalze** (Bleinitrat, Bleiacetat, Chlorblei, Bromblei, Jodblei): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1128 u. 1129.

**Brechungsindices** krystallinischer chemischer Individuen nach der Einbettungsmethode vom Standpunkte der analytischen Praxis. A. Bolland. 387 u. f.

**o-Bromacetophenon:** Überführung in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 107.

**p-Brombenzoesäure:** Schmelz- und Sättigungskurve des binären Systems derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 44.

**1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus Benzaldehyd und Naphthoesäuremethylester. Eig., Zus. F. Friedl. 924 u. 925.

**Bromcrotonaldehyd:** Entstehung aus Aldoltriacetat wie auch aus Diallylacetat durch Einwirkung von Brom, Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1020 u. f.

**Bromcyan:** siehe auch unter Strychnin: Einwirkung von Bromcyan etc.

— Einwirkung derselben auf Brucin, siehe unter Brucin: Einwirkung von Bromcyan etc.

**Bromhydrat** des Allobrucins: Darst. aus dem Bromcyananlagerungsprodukt des Brucins, Eig., Zus. G. Mossler. 10 u. f.

**Bromoxyberberin:** Darst. aus Bromoxyberberintribromid und Wasser. Eig., Zus. F. Faltis. 580 u. 581.

**Bromoxyberberintribromid:** Darst. aus Oxyberberin und Brom, Eig., Zus., Überführung in das Methylnorbromoxyberberin sowie in das Bromoxyberberin. F. Faltis. 578 u. f.

**p-Bromphenylderivat** des Dioxindols: Darst. aus Isatin und p-Bromphenylmagnesiumbromid, Eig., Zus. M. Kohn. 749—751.

**Brucin:** Einwirkung von Bromcyan auf dasselbe, Entstehung des quaternären Ammoniumbromids  $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 2H_2O$  hierbei sowie eines

- Anlagerungsproduktes, welches leicht in Allobrucin überführbar ist. G. Mossler. 6 u. f.
- Brucin:** Überführung in das Peroxyd durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd. G. Mossler. 334 u. f.
- Brucinperoxyd:** Darst. aus Brucin und Wasserstoffsperoxyd, Eig., Zus., Drehungsvermögen, Darst. aus Brucinoxid und Wasserstoffsperoxyd. G. Mossler. 334 u. f.
- Buttersäure:** Verlauf der Umsetzung derselben mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung. S. Jaroschy. 951 u. f.

## C.

- Cadmiumsalze** (Jodid und Sulfat): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1104 u. 1105; 1125.
- Calcium:** Atomgewichtsbestimmung desselben durch Analyse reinen Calciumbromids (Ermittlung des Verhältnisses  $\text{CaBr}_2 : \text{Ag}$  und  $\text{CaBr}_2 : \text{AgBr}$ ). T. W. Richards u. O. Hönigschmid. 1203 u. f.
- Calciumbromid:** Methoden zur Darstellung, Dehydrierung und Schmelzung von reinem Calciumbromid, spez. Gewicht, Anwendung des reinen Calciumbromids zur Atomgewichtsbestimmung des Calciums durch Ermittlung des Verhältnisses  $\text{CaBr}_2 : \text{Ag}$  und  $\text{CaBr}_2 : \text{AgBr}$ . Th. W. Richards u. O. Hönigschmid. 1203 u. f.
- Calciumsalz der Dodekamethylendicarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 189.
- der Dodekamethylentetracarbonsäure: Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 187.
  - der Hendekamethylendicarbonsäure: Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 185.
  - der Hendekamethylenmonocarbonsäure: Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 186.
  - der  $\alpha$ -Phenylchinolindisulfosäure: Darst., Eig. und Zus. desselben. E. Murmann. 1304 u. 1305.
- Caprinsäure:** Isolierung derselben aus dem verseiften fetten Öl der Kaffeebohnen. H. Meyer u. A. Eckert. 1238 u. 1239.
- Carnaubasäure:** Isolierung derselben durch Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen, Eig., Zus., Methylester, Äthylester. H. Meyer u. A. Eckert. 1230 u. f.
- Isolierung derselben bei der Oxydation und bei der Verseifung des Wachses der Kaffeebohnen, Zus. H. Meyer u. A. Eckert. 1246 bis 1251.
- Casein:** Partielle Hydrolyse desselben mittels Schwefelsäure, Entstehung zweier Albumosen (I und II) und eines Peptons hierbei, Bestimmung der bei der vollständigen Hydrolyse der beiden Albumosen entstehenden Glutaminsäure- und Tyrosinmengen sowie der bei der vollständigen Hydrolyse



des Peptons entstehenden Glutaminsäuremenge; Farbenreaktionen der Albumosen und des Peptons. Zd. H. Skraup u. E. Krause. 151 bis 163.

**Ceronitrat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1144.

**Cerinitrat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1144.

**Chinaldin:** Nachweis, daß dasselbe sich durch Einwirkung von Chloressigsäure nicht in das Betaïn überführen läßt. A. Kirpal. 978 u. 979.

**Chinolin:** Verbindung desselben mit 1 Mol 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure. O. Morgenstern. 293 u. 294.

**Chinolinsäure:** Überführung in das Betain durch Einwirkung von Chloressigsäure. A. Kirpal. 974 u. 975.

**Chinolinsäureanhydrid:** Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dasselbe, Nachweis, daß hierbei ausschließlich  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure entsteht. A. Kirpal. 296 u. 297.

**Chinolinsäurebetaïn:** Darst. aus Chinolinsäure und Chloressigsäure. Eig., Zus. A. Kirpal. 974 u. 975.

**Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester:** Überführung desselben durch Einwirkung von Thionylchlorid in das Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester- $\alpha$ -Chlorid. A. Kirpal. 297 u. 298.

**Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester- $\beta$ -Chlorid:** Überführung desselben durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in die  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure. A. Kirpal. 298 u. 299.

**Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester- $\alpha$ -Chlorid:** Darst. aus dem Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester durch Einwirkung von Thionylchlorid, Überführung durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in  $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure. A. Kirpal. 297 u. 298.

**Chitinartige** Gerüstsubstanz des Maisbrandes, Gewinnung derselben. J. Zellner. 631—633.

**$\omega$ -Chloracetophenon:** Überführung in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 108.

**Chlorammonium:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1100.

**Chlorbenzoesäuren** (*o*-, *m*- und *p*-): Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 45 u. f.

**1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus Benzaldehyd und Naphthoesäuremethylester-3, Eig., Zus. F. Friedl. 923 u. 924.

— Überführung durch Einwirkung von Wasser in den 1-Hydroxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. F. Friedl. 925.

— Überführung durch Einwirkung von Methylalkohol in den 1-Oxymethylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester (3), von Äthylalkohol in den 1-Oxyäthylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3, von Phenol in den 1-Oxyphenylbenzyl-2-Oxynaphthoesäureester (3), von Ammoniak in den 1-Aminobenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester (3), von Anilin in den

- 1-Anilidobenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3, von Jodwasserstoffsäure in die 1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäure (3). F. Friedl. 926—929.
- Chlorhydrat** der Glutaminsäure: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1043 u. 1048.
- des Allobrucins: Darst., Eig., Zus. G. Mossler. 13.
  - des Glykokollesters: Dargestellt zur Identifizierung. Zus. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1043.
  - des 3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2,2'-diamins: Darst., Eig., Zus. P. Lux. 946.
  - des Oxyberberins: Darst., Eig., Zus. F. Faltis. 572.
- 2'-Chlorid** des 3'-Methyl-4-isopropyldiphenylsäuremononitrils-2: Darst. aus der Säure mittels Thionylechlorid. Eig., Zus. Überführung in das Amid. P. Lux. 944 u. 945.
- Chloride** (Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Bariumchlorid): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1101.
- Chloroplatinat** des *p*-Jodanilins: Dargestellt zur Identifizierung. H. Suida. 613.
- des Lutidons: Dargestellt zur Identifizierung, Eig., Zus. Zd. H. Skraup u. J. Priglinger. 368 u. 369.
  - des  $\alpha$ -Picolinbetains: Darst., Eig., Zus. A. Kirpal. 976 u. 977.
- Chromate** (Kaliumchromat, Lithiumchromat, Magnesiumchromat): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1102.
- Chromisalze** (Chromisulfat, Chromkalialaun, Chrominitrat, Hexaminchromnitrat, Hexaquochromichlorid, grünes Chromchlorid): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1132—1138.
- Chrysoberyll**: Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 534 u. 535.
- Cinchomeronsäure**: Überführung in das Betaïn durch Einwirkung von Monochloressigsäure. A. Kirpal. 973.
- Cinchomeronsäurebetaïn**: Darst. aus Cinchomeronsäure und Chloressigsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 973 u. 974.
- Cinnamylidenanthranilsäure**: Darst. aus Zimtaldehyd und Anthranilsäure. Eig., Zus. H. Wolf. 914 u. 915.
- Crotonaldehyd**: Überführung durch Einwirkung von Acetylchlorid in das Acetat des 1-Chlorerotylalkohols. R. Wegscheider u. E. Späth. 1022.
- Crotonaldehyddiacetat**: Entstehung desselben bei der Acetylierung des Aldols. Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1015 u. f.
- Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon**: Darst., Eig. und Zus. desselben. R. Wegscheider u. E. Späth. 1027 u. 1028.
- Crotonaldehydphenylhydrazon**: Darst., Eig., Zus., Abspaltung von Phenylhydrazin aus demselben bei der Einwirkung von Essigsäure und von Salzsäure. R. Wegscheider u. E. Späth. 1024 u. f.
- Cumidin**: Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in  $\psi$ -Cumylphenyloxamid. H. Suida. 600.

**Cuminol:** Umsetzung des Semicarbazon mit Phenylhydrazin zum Hydrazon und des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 94 u. 95.

**$\psi$ -Cumylphenyloxamid:** Darst. aus Cumidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu  $\psi$ -Cumyloxaminsäure, Oxanilsäure, Anilin und Cumidin. H. Suida. 600 u. 601.

## D.

**Daturinsäure:** Isolierung derselben aus den Produkten der Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen. H. Meyer u. A. Eckert. 1239 u. 1240.

**Dehydracetsäure:** Entstehung derselben neben Acetessigsäureamylester bei der Einwirkung von Natriumamylat aus Acetessigsäureäthylester, Zus. T. Komnenos. 690 u. f.

**1,10-Dekandiol:** Darst. aus dem Sebacinsäurediäthylester, Überführung in das 1,10-Dibromdekan. A. Franke u. O. Hankam. 180 u. 181.

**Diacetat** des Körpers  $C_{12}H_{20}O_4$ : vielleicht das Diacetat eines oxydartigen Anhydrids eines Tetraoxydodekenaldehyds, Eig., Zus., Entstehung bei der Acetylierung des Aldols. R. Wegscheider u. E. Späth. 1011 u. 1012.

**Diäthylloxalat:** siehe unter Oxalsäurediäthylester.

**Dialdanacetat:** Entstehung desselben bei der Acetylierung des Aldols unter verschiedenen Versuchsbedingungen, Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1007 u. f.

**1,5-Diaminoanthrachinon:** Überführung durch Einwirkung von Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid in ein Amid. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 375 u. 376.

— Überführung durch Einwirkung von Pikrylchlorid in Dipikryl-1,5-diaminoanthrachinon. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 376 u. 377.

— Überführung durch Einwirkung von Benzylchlorid in das 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon, von *p*-Chlorbenzylchlorid in das 1,5-Di-*p*-chlorbenzylaminoanthrachinon, von Monochloressigsäure in das 1,5-Diglycinoanthrachinon. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 382 u. f.

**1,5-Diaminopentanol (3):** Darst. durch Reduktion des  $\beta$ -Oxyglutarsäurenitrils, Darst., Eig. und Zus. des Pikrates. O. Morgenstern u. E. Zerner. 779 u. 780.

**Dianisidin:** Darst., Eig. und Zus. der Verbindungen desselben mit Hydrochinon sowie mit  $\beta$ -Naphthol. J. Dollinger. 651—653.

**Dibenzoyl-1,5-dibenzylaminoanthrachinon:** Darst. aus 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon und Benzoylchlorid, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 384.

**Dibenzoylloxanthon:** Darst., Eig., Zus. E. Zerner. 797 u. 798.

**1,5-Dibenzylaminoanthrachinon:** Darst. aus 1,5-Diaminoanthrachinon und Benzylchlorid, Eig., Zus., Dibenzoylderivat. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 382 u. f.



- Dibrombernsteinsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 757 u. 758.
- 1,10-Dibromdekan:** Darst. aus dem 1,10-Dekandiol, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Natriummalonester in ein Gemenge von Hendekamethylendicarbonsäureester und Dodekamethylentetracarbonsäureester. A. Franke u. O. Hankam. 181 u. f.
- 1,5-Di-*p*-chlorbenzylaminoanthrachinon:** Darst. aus 1,5-Diaminoanthrachinon und *p*-Chlorbenzylchlorid, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 383 u. 384.
- Dichlorhydrin:** Umsetzung mit Cyankalium zum  $\beta$ -Oxyglutarsäurenitril. O. Morgenstern u. E. Zerner. 777 u. f.
- 1,5-Diglycinoanthrachinon:** Darst. aus 1,5-Diaminoanthrachinon, Monochlor-essigsäure und Natriumacetat, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 386.
- Diketohydrinden:** Überführung durch Einwirkung von  $\alpha$ -Isatinanilid in 2-Indanon-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 61.
- Dimethoxycumaranon:** Darst. aus Trioxy- $\omega$ -chloracetophenon durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus., Bibromderivat, Kondensation mit Isatinanilid zum Dimethoxycumaran-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 63 u. f.
- Kondensation mit  $\beta$ -Naphthochinon-4-sulfosäure zum 2-Oxynaphthalin-2-Dimethoxycumaranindolignon. A. Felix u. P. Friedlaender. 69 u. 70.
  - Kondensation mit Benzaldehyd, mit Salicylaldehyd, mit *m*-Oxybenzaldehyd, mit *p*-Oxybenzaldehyd, mit Protokatechualdehyd, mit Piperonal. A. Felix u. P. Friedlaender. 67 u. f.
- Dimethyläther:** Kinetik der Methylätherbildung aus Methylschwefelsäure und Alkohol. R. Kremann u. H. Neumann. 1055 u. 1056.
- Dimethylaminobenzalanthranilsäure:** Darst. aus Dimethylaminobenzaldehyd und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 912 u. 913.
- p*-Dimethylaminobenzaldehyd:** Kondensation mit  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure zur  $\beta$ -Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 791.
- Dimethylaminobenzaldehyd:** Überführung in das Semicarbazon, Umwandlung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon sowie des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 100 u. 101.
- Kondensation mit Anthranilsäure zur Dimethylaminobenzalanthranilsäure. H. Wolf. 912 u. 913.
- Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd:** Kondensation mit  $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin zum  $\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin. O. Antulich. 894 u. 895.
- $\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin:** Darst. aus Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd und  $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin, Eig., Zus. O. Antulich. 894 u. 895.

**$\beta$ -Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure:** Darst. aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 791.

**Dimethylharnstoff,** asymmetrischer: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenol. R. Kremann. 845—847.

— symmetrischer: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenol. R. Kremann. 851 u. f.

**Pr-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphtindolin:** Darst. aus dem  $\alpha$ -Naphtylhydrazon des Methylisopropylketons durch Einwirkung von Zinnchlorür, Eig., Zus., Platindoppelsalz, Pikrat, Überführung in das *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphtindolin. J. Zangerle. 124 u. f.

**Pr-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\beta$ -Naphtindolin:** Darst. aus dem  $\beta$ -Naphtylhydrazon des Isopropylmethylketons, Eig., Zus., Jodhydrat, Pikrat, Platinchloriddoppelsalz, Überführung durch Methylierung in das *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\beta$ -Naphtindolin. J. Zangerle. 128 u. f.

**Dimethyloxalat:** siehe unter Oxalsäuredimethylester.

**$\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin:** Nachweis, daß dasselbe sich durch Einwirkung von Chloressigsäure nicht in das Betaïn überführen läßt. G. Kirpal. 978.

**Dimethylpyron:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Schwefelsäure sowie bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Essigsäureanhydrid, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Ammoniak in Lutidon. Zd. H. Skraup u. J. Priglinger. 365 u. f.

**4, 4'-Dimethylxanthan:** Identität desselben mit dem  $\alpha$ -Pyrokresol. F. Zmerlikar. 898 u. f.

**4, 4'-Dimethylxanthon:** Identität mit dem  $\alpha$ -Pyrokresoloxyd. F. Zmerlikar. 898 u. f.

**Dinitril der  $\beta$ -Oxyglutarsäure:** Darst. aus Dichlorhydrin und Cyankalium, Nachweis, daß bei der Verseifung Glutaconsäure statt der erwarteten  $\beta$ -Oxyglutarsäure entsteht. Reduktion zum 1, 5-Diaminopentanol-3. O. Morgenstern u. E. Zerner. 778—780.

**1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure:** Schmelz- und Sättigungskurve des binären Systems derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 46.

**Dinitrodimethoxybenzoesäure:** Entstehung einer solchen neben der 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure bei der Nitrierung der Hemipinsäure ohne ein Lösungsmittel, Eig., Zus., Möglichkeit der Identität dieser Säure mit 2, 6-Dinitroveratrumsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 741.

**5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure:** Entstehung derselben bei der Nitrierung der Hemipinsäure, Eig., Zus., Methylester, Entstehung bei der Nitrierung der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure sowie bei der Nitrierung der Nitrohemipinsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 738 u. f.

**5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester:** Darst., Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 742.

**Dinitrohemipinsäure:** Darst. aus dem Ester durch Verseifung, Eig., Zus., Überführung in das Anhydrid. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 728 u. 729.

- Dinitrohemipinsäureanhydrid:** Darst. aus Dinitrohemipinsäure, Eig., Zus., Rückverwandlung in die Säure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 729.
- Dinitrohemipinsäuredimethylester:** Darst. aus Hemipinsäuredimethylester durch Nitrierung sowie aus Nitrohemipinsäuredimethylester, Eig., Zus., Verseifung zur Dinitrohemipinsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 727—729.
- 2, 6-Dinitroisovanillinsäure:** Entstehung aus dem Dinitroveratrumsäureester durch Einwirkung von Kali, Eig., Zus., Krystallform, Silbersalze derselben, Methylester, Acetylprodukt. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 719 u. f.
- 2, 6-Dinitroisovanillinsäuremethylester:** Darst., Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 721 und 722.
- 3, 5-Dinitro-*p*-oxybenzoesäure:** Entstehung aus Scutellarein durch Einwirkung von Salpetersäure, Bariumsalz. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 462 u. 463.
- 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure:** Verbindungen derselben mit Acenaphten, Naphtalin, Pyren, Fluoren, Reten, Biphenylenoxyd, Phenanthren und mit Chinolin. O. Morgenstern. 287 u. f.
- 2, 4-Dinitrophenol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann u. F. Hofmeier. 201 u. 202.
- 1, 2, 4-Dinitrotoluol:** Entstehung von *o*-Nitrotoluol aus demselben bei der Einwirkung von alkalischen wässrigen Hydroxylaminlösungen. M. Kohn. 745 u. 746.
- Dinitro-*p*-Tolylphenyloxamid:** Darst. aus *p*-Tolylphenyloxamid, Eig., Zus., Verseifung zu *p*-Nitrilanilin, 3'-Nitro-4-Toluidin und Oxalsäure. H. Suida. 608 u. f.
- 2, 6-Dinitroveratrumsäure:** Darst. aus dem Dinitroveratrumsäuremethylester durch Verseifung, Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 723 u. 724.
- 2, 6-Dinitroveratrumsäuremethylester** (2, 6-Dinitro-3, 4-dimethoxybenzoesäuremethylester): Darst. aus Hemipin-*b*-methylestersäure durch Nitrierung, Eig., Zus., Entstehung aus 6-Nitroveratrumsäuremethylester durch Nitrierung. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 716 u. f.
- Überführung in die 2, 6-Dinitroisovanillinsäure, Entstehung aus dem roten Silbersalz der Dinitroisovanillinsäure und Jodmethyl, Überführung in die 2, 6-Dinitroveratrumsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 719 u. f.
- 3, 4-Dioxybenzaldehyd:** Kondensation mit Anthranilsäure zur 3, 4-Dioxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 913.
- 3, 4-Dioxybenzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von 3, 4-Dioxybenzaldehyd mit Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 913.
- Dioxyisochinolin:** Kondensation mit Isatinanilid zum 1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 70.
- Dioxypyrimidin-2-indolindigo:** Darst. durch Kondensation von Barbitursäure mit  $\alpha$ -Isatinanilid, Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 78 u. 79.



- Dioxystearinsäure:** Dargestellt zur Identifizierung durch Oxydation aus der bei der Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen entstehenden Ölsäure. H. Meyer u. A. Eckert. 1243.
- Diperiditrimethylenaphthalin:** Identität mit dem Pyrenhexahydrür. E. Langstein. 869 u. 870.
- Dipicolinsäure:** Nachweis, daß dieselbe sich durch Einwirkung von Chlor-essigsäure nicht in das Betaïn überführen läßt. A. Kirpal. 975.
- Dipikryl-1,5-diaminoanthrachinon:** Darst. aus Pikrylchlorid und 1,5-Diaminoanthrachinon, Eig., Zus. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 376 u. 377.
- Dissoziationsgrad** von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen. R. Kreermann u. W. Brassert. 195—200.
- Dithiocarbaminessigsäure** Ammon: Darst. aus Glykokoll, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, Eig., Zus. R. Andreasch. 786—788.
- $\alpha$ -dithiocarbaminpropionsäure** Ammon: Darst. aus Alanin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, Eig., Zus., Überführung desselben durch Einwirkung von Chloressigester in  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 788 u. f.
- Dodekamethylendicarbonsäure:** Darst. aus der Tetracarbonsäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, Eig., Zus., Silbersalz, Calciumsalz. A. Franke u. O. Hankam. 188 u. 189.
- Dodekamethylentetracarbonsäure:** Darst. aus ihrem Ester durch Verseifung, Eig., Zus., Silbersalz, Calciumsalz, Überführung in die Dodekamethylendicarbonsäure. A. Franke u. O. Hankam. 186 u. f.
- Dodekamethylentetracarbonsäureester:** Darst. aus 1,10-Dibromdekan und Natriummalonester, Eig., Zus., Verseifung zur Dodekamethylentetracarbonsäure. A. Franke u. O. Hankam. 182 u. 183; 186 u. 187.

## E.

- Einbettungsmethode:** Brechungsindices krystallinischer chemischer Individuen nach der Einbettungsmethode vom Standpunkt der analytischen Praxis. A. Bolland. 387 u. f.
- Eisensalze:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1107 u. f.
- Eisenammoniakalaun:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1110 u. 1111.
- Eisendichlorid** ( $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ): Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1108 u. 1109.
- Elektrizitätsleitung** in Krystallen: siehe unter Krystalle.
- Enzym**, äskulinspaltendes: siehe unter Äskulase.
- fettspaltendes: Anwesenheit eines solchen in den Cotyledonen der Roßkastaniensamen. W. Sigmund. 666 u. f.
- Ergosterinartige** Stoffe: Anwesenheit solcher im Maisbrand. J. Zellner. 620 u. f.

**Erythrit:** Anwesenheit desselben im Maisbrand, Zus. Identifizierung durch die Acetylverbindung. J. Zellner. 624 u. 625.

**Essigsäure:** Verlauf der Umsetzung derselben mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung. St Jaroschy. 951 u. f.

**Essigsäureanhydrid:** Nachweis, daß aus demselben sowohl bei der Einwirkung von Schwefelsäure wie auch von Phosphorpentoxyd Dimethylpyron entsteht. Zd. H. Skraup u. J. Priglinger. 365 u. f.

**Ester**  $C_9H_{12}O_7$  (vielleicht  $\alpha\gamma\gamma$ -Acetontricarbonsäuremethylester): Vorkommen als eines der Nebenprodukte der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion, Eig. Zus. T. Komnenos 421 u. f.

—  $C_9H_{12}O_7$  (unbekannter Struktur): Vorkommen desselben unter den Nebenprodukten der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion. T. Komnenos. 424.

—  $C_{12}H_{16}O_9$  (vielleicht  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxy- $\alpha\epsilon\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäuremethylester): Vorkommen desselben unter den Nebenprodukten der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion, Eig. Zus., Verseifung zur Säure  $C_9H_{10}O_9$ . T. Komnenos. 425 u. f.

—  $C_9H_{12}O_7$ : Entstehung desselben als Nebenprodukt der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion, Eig. Zus., Verseifung zu einer Säure  $C_6H_6O_7$ , Kaliumsalz und Kupfersalz dieser Säure. T. Komnenos. 428 u. f.

—  $C_{14}H_{18}O_{11}$  (vielleicht  $\alpha, \alpha, \gamma, \delta, \delta$ -Butanonpentacarbonsäureester): Vorkommen desselben unter den Nebenprodukten der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion, Zus. T. Komnenos. 432 u. 433.

—  $C_{12}H_{16}O_8$  (vielleicht  $\alpha$ -Methyl- $\alpha\gamma\epsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester): Vorkommen desselben unter den Nebenprodukten der p. 111 u. f. geschilderten Reaktion, Zus. T. Komnenos. 434 u. f.

— der Aminosäuren: Nachweis, daß dieselben aus ihren Chlorhydraten auch durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Freiheit gesetzt werden können. B. O. Pribram. 51 u. f.

**Estermethode, Fischer'sche:** Nachweis, daß die Ester aus ihren Chlorhydraten auch bequem durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Freiheit gesetzt werden können. B. O. Pribram. 51 u. f.

**Ester** organischer Säuren: Austausch der Alkyle bei denselben. M. Pfannl. 301 bis 317.

**Euxanthon:** Nachweis, daß bei der Benzoylierung desselben das weiße Dibenzoyleuxanthon und das gelbe Monobenzoyleuxanthon entstehen. E. Zerner. 797 u. 798.

## F.

**Farbstoff** aus Oxymethoxycumaranon und  $\alpha$ -Isatinanilid. Darst., Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 66 u. 67.

- Ferriacetat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1119 u. 1120.
- Ferrichlorid:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1111 u. f.
- Ferriacyankalium:** Verhalten desselben gegen Goldchlorwasserstoffsäure. E. Beutel. 880 u. 881.  
— Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1103.
- Ferriferrocyanid:** Entstehung desselben neben Chlorkalium und Goldkaliumcyaniden bei der Einwirkung von wässrigen Ferriacyankaliumlösungen auf Goldchlorwasserstoffsäure. E. Beutel. 871 u. f.
- Ferrihydroxyd:** Entstehung desselben neben Kaliumgoldcyaniden bei der Einwirkung wässriger Ferriacyankaliumlösungen auf Goldcyanür sowie auf Goldhydroxyd. E. Beutel. 883 u. f.
- Ferrikaliummalonat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1118 u. 1119.
- Ferrikaliumoxalat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1117 u. 1118.
- Ferrioxalat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1117.
- Ferrisulfat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1109 u. 1110.
- Ferroammoniumsulfat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1108.
- Ferriacyankalium:** Verhalten desselben zu Goldchlorwasserstoffsäure. Nachweis, daß hierbei Kaliumgoldcyanide, Chlorkalium und Ferriferrocyanid entstehen. E. Beutel. 871.  
— Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1102 u. 1103.
- Ferriacyankaliumlösungen,** wässrige: Löslichkeit fein verteilten Goldes in denselben. E. Beutel. 887 u. f.  
— wässrige: Einwirkung derselben auf Goldcyanür und auf Goldhydroxyd siehe unter Goldcyanür sowie unter Goldhydroxyd.
- Ferrosulfat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1107.
- Fettes Öl der Kaffeebohnen:** siehe unter Kaffeebohnen.
- Fettpaltendes Enzym:** Anwesenheit desselben im Maisbrand. J. Zellner. 629.
- Fibroin:** Hydrolyse desselben mit wässriger sowie mit alkoholischer Salzsäure, Vergleich der Ergebnisse. M. Pfannl. 82 u. f.
- Fluorbenzamide,** isomere (*o*-, *m*-, und *p*-Fluorbenzamid): Darst., Eig., Zus. H. Meyer u. A. Hub. 936.
- Fluorbenzoesäuremethylester,** isomere (*o*-, *m*- und *p*-Säureester): Darst., Eig. H. Meyer u. A. Hub. 935.
- Fluorbenzoesäuren,** isomere (*o*-, *m*- und *p*-Säure): Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Thionylchlorid in die Fluorbenzoylchloride. H. Meyer u. A. Hub. 933 u. 934, 938.



**Fluorbestimmung** in aromatischen Verbindungen, Beschreibung einer derartigen Methode. H. Meyer u. A. Hub. 937 u. 938.

**Fluoren**: Verbindung desselben mit 2 Molen Dinitroparaoxybenzoesäure. O. Morgenstern. 291.

**Fluorwasserstoff**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 766 u. f.

**Flußspat**: Nachweis, daß gewisse Varietäten desselben radioaktiv sind. C. Doelter u. H. Sirk. 328.

**Furfurol**: Semicarbazon desselben, Passivität desselben gegen Phenylhydrazin, Passivität des Hydrazons gegen Semicarbazid. G. Knöpfer. 95 u. 96.

## G.

**Gelatine**: Hydrolyse derselben mittels alkoholischer Salzsäure. M. Pfannl. 84 u. 85.

— methylierte: siehe unter Methylgelatine.

— Methylierung derselben mittels Kali und Jodmethyl. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1038 u. f.

— Nachweis, daß die käufliche Gelatine Methoxyl und auch Methylimid enthält. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1039 u. 1040.

**Gerbstoff**: Wahrscheinliche Anwesenheit eines solchen im Maisbrand. J. Zellner. 626.

**Glasspiegel**, antike: Nachweis, daß ein antiker (römischer) Glasspiegel durch Aufkleben von Bleifolie auf dünnes Glas hergestellt worden ist. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 782—784.

**Glucuron**: Dargestellt aus Glucuronsäure zur Identifizierung. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 483 u. f.

**Glucuronsäure**: Entstehung derselben bei der Hydrolyse des Scutellarins, Identifizierung durch Darst. und Analyse des Bariumsalzes des Phenyl-osazons sowie durch Darst. und Analyse des Osazons schließlich durch Überführung in Glucuron. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 476.

**Glukosaminchlorhydrat**: Darst. aus der chitinhaltigen Gerüstsubstanz des Maisbrandes, Zus. J. Zellner. 633.

**Glutaconsäure**: Entstehung derselben durch Verseifung des aus Cyankalium und Dichlorhydrin gewinnbaren unreinen Dinitrils statt der erwarteten  $\beta$ -Oxyglutarsäure, Identifizierung durch das Kupfersalz. O. Morgenstern u. E. Zerner. 778 u. f.

**Glutaconsaures Kupfer**: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. O. Morgenstern u. E. Zerner. 779.

**Glutaminsäure**: Bestimmung der Glutaminsäuremengen, die bei vollständiger Hydrolyse der Produkte der partiellen Hydrolyse des Kaseins durch Schwefelsäure entstehen. Zd. H. Skraup u. E. Krause. 157.

— Entstehung derselben bei der Hydrolyse der Methylgelatine, jedoch in weitaus geringeren Mengen als aus gewöhnlicher Gelatine, Identifizierung durch das Chlorhydrat. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1042 u. f.

- Glycerin:** Einfluß desselben, als eines indifferenten Lösungsgenossen auf den kapillaren Aufstieg. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1090.
- Glycylglycin:** Überführung in Rhodaninglycylglycin. R. Andreasch. 793 u. f.
- Glykokoll:** Überführung durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in dithiocarbaminessigsäures Ammon. R. Andreasch. 786—788.
- Entstehung desselben bei der Hydrolyse der Methylgelatine. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1042 u. 1043.
- Glykose:** Anwesenheit derselben im Maisbrand. J. Zellner. 626.
- Gold, feinverteiltes:** Löslichkeit desselben in Ferrocyaniumlösungen. E. Beutel. 887—890.
- Goldchlorwasserstoffsäure:** Verhalten derselben gegen Ferricyanidium E. Beutel. 871 u. f.
- Verhalten derselben zu wässrigen Lösungen von Ferrocyanidium. siehe unter Ferrocyanidium.
- Goldcyanür:** Löslichkeit desselben in wässrigen Ferrocyaniumlösungen unter Bildung von Kaliumgoldcyaniden und Ferrihydroxyd. E. Beutel. 883 u. f.
- Goldhydroxyd:** Löslichkeit desselben in wässrigen Ferrocyaniumlösungen unter Bildung von Kaliumgoldcyaniden und Ferrihydroxyd. E. Beutel. 883 u. f.
- Granat (Almandin):** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 535—537.
- Gummiartiges Kohlehydrat:** Nachweis desselben im Maisbrand. J. Zellner. 626 u. 627.

## H.

- Hemipin-*b*-methylestersäure:** Darst., Überführung durch Nitrierung in den 2,6-Dinitroveratrumsäuremethylester (2,6-Dinitro-3,4-Dimethoxybenzoesäuremethylester). R. Wegscheider u. A. Klemenc. 716 u. f.
- Hemipinsäure:** Überführung durch Nitrierung in die 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 730.
- Energische Nitrierung derselben, Entstehung von 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure, von Nitrohemipinsäureanhydrid, von Nitrohemipinsäure und einer anderen isomeren Dinitrodimethoxybenzoesäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 738 u. f.
- Hemipinsäuredimethylester:** Überführung durch Nitrierung in den 6-Nitrohemipinsäuredimethylester sowie in den Dinitrohemipinsäuredimethylester. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 724—728.
- Hendekamethylendicarbonsäure:** Darst. aus dem Ester durch Verseifung, Eig., Zus., Silbersalz, Calciumsalz, Überführung in die Hendekamethylenmonocarbonsäure. A. Franke u. O. Hankam. 184—186.
- Hendekamethylendicarbonsäureester:** Darst. aus 1,10-Dibromdekan und Natriummalonester, Eig., Zus., Verseifung zur Hendekamethylendicarbonsäure. A. Franke u. O. Hankam. 182 u. f.

**Hendekamethylenmonocarbonsäure:** Darst. aus der Dicarbonsäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, Eig., Zus., Calciumsalz. A. Franke u. O. Hankam. 186.

**Hexamethylphloroglucin:** Verfahren zur Darst. desselben wie auch des Pentamethylphloroglucins. J. Herzig u. Br. Erthal. 827 u. f.

**Hexonbasen:** Nachweis, daß bei der Hydrolyse der methylierten Gelatine Hexonbasen nicht oder in sehr geringer Menge entstehen. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1048 u. 1049.

**Höhere parasitische Pilze:** siehe unter Pilze, höhere parasitische.

**Hydrochinon:** Darst., Eig. und Zus. der Doppelverbindungen desselben mit Benzidin, *o*-Tolidin und Dianisidin. J. Dollinger. 646 u. f.

**1-Hydroxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3, Eig., Zus., Überführung durch Acetylierung in den 1-Acetoxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester. F. Friedl. 925.

**Hydroxylaminlösungen,** alkalische, wässrige: Entstehung von *o*-Nitrotoluol bei der Einwirkung derselben auf das 1, 2, 4-Dinitrotoluol. M. Kohn. 745 u. 746.

## I.

**2-Indan-2-indolindigo:** Darst. aus Ketohydrinden und Isatinchlorid, Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 60.

**2-Indanon-2-indolindigo:** Darst. von  $\alpha$ -Isatinanilid und Diketohydrinden, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Natronlauge in Anthranilsäure und 1-Keto-3-oxyhydrinden-2-aldehyd. A. Felix u. P. Friedlaender. 61 u. 62.

**Inosinpentose:** Nachweis, daß dieselbe nicht, wie früher angegeben wurde, *d*-Lyxose ist, sondern wahrscheinlich *d*-Ribose ist. F. Haiser u. F. Wenzel. 358 u. f.

**Invertierendes Enzym:** Anwesenheit desselben im Maisbrand. J. Zellner. 628.

**Isatin:** Überführung durch die Grignard'sche Reaktion in substituierte Dioxindole. M. Kohn. 747 u. f.

**$\alpha$ -Isatinanilid:** Überführung durch Einwirkung von Diketohydrinden in 2-Indanon-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 61.

— Umsetzung desselben mit Dimethoxycumaranon zum Dimethoxycumaran-2-indolindigo und mit Oxymethoxycumaranon zum Farbstoff  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$  A. Felix u. P. Friedlaender. 66 u. f.

**Isatinanilid:** Kondensation mit Dioxyisochinolin zum 1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo, mit Phenylmethylpyrazolon zum 1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo, mit 3-Methylpyrazolon zum 3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo, mit Rhodaninsäure zum 5-Thiazolthiol-2-indolindigo, mit Barbitursäure zum Dioxypyrimidin-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 70 u. f.

**Isatinchlorid:** Überführung durch Einwirkung von Ketohydrinden in 2-Indan-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 60.



**Isobuttersäure:** Verlauf der Umsetzung derselben mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung. St. Jaroschy. 951 u. f.

**Isonikotinsäurebetaïn:** Darst. aus Isonikotinsäure und Chloressigsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 971 u. 972.

**Isophtalmethylestersäure:** Darst. durch Halbverseifung des Neutralesters sowie auch durch direkte Veresterung der Säure, Eig., Zus. R. Wegscheider H. F. Perndanner u. A. Auspitzer. 1258 u. 1259.

**Isophtalsäuredimethylester:** Entstehung desselben bei der trockenen Destillation des Kaliumsalzes der Trimellith-2, 4-dimethylestersäure im Vakuum. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1289 u. 1290.

**Isophtalsäuremethylester:** Darst., Eig., Verseifung zur Methylestersäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1258.

**Isopropylmethylketon:** Überführung durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylhydrazin in das  $\beta$ -Naphthylhydrazon. J. Zangerle. 128.

**Isonicotinsäure:** Überführung in das Betaïn durch Einwirkung von Chloressigsäure. A. Kirpal. 971 u. 972.

## J.

**Jod:** Kapillarer Aufstieg der wässrigen Lösung. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1098.

**Jodammonium:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1096—1098.

***p*-Jodanilin:** Entstehung desselben bei der Verseifung des *p*-Jodphenyl-*p*-tolyl-oxamids neben *p*-Tolyloxaminsäure. Überführung in das Chloroplatinat. H. Suida. 613 u. 614.

***p*-Jodbenzoesäure:** Schmelz- und Sättigungskurve des binären Systems derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 44.

**Jodhydrat des *Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\beta$ -Naphtindolins:** Darst., Eig., Zus. J. Zangerle. 129.

— des *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\beta$ -Naphtindolins: Darstg., Eig. u. Zus. desselben. J. Zangerle. 133.

— des *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphtindolins. Darst. aus dem *Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphtindolin durch Einwirkung von Jodmethyl, Eig., Zus., Überführung in die freie Base. J. Zangerle. 126—128.

**Jod-Jodkalium:** Kapillarer Aufstieg der wässrigen Lösung. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1098 u. 1099.

**Jodkalium:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1093—1096.

**Jodmethylat des Allobrucins:** Darst., Eig., Zus. G. Mossler. 13 u. 14.

***p*-Jodphenyl-*p*-Tolyloxamid:** Darst. aus *p*-Tolylphenyloxamid, Eig., Zus., Verseifung zu *p*-Tolyloxaminsäure und *p*-Jodanilin. H. Suida. 612 u. f.

**Jodwasserstoffsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1099.

## K.

**Kaffeebohnen:** Fettes Öl derselben, Nachweis von Carnaubasäure, Palmitinsäure, Caprinsäure, Daturinsäure, Ölsäure und Linolsäure in dem verseiften Öl. H. Meyer u. A. Eckert. 1227—1246.

- Wachs derselben, Oxydation, Verseifung desselben, Isolierung von Carnaubasäure bei der Oxydation und bei der Verseifung sowie eines Harzalkohols (Tannols) bei der Verseifung. H. Meyer u. A. Eckert. 1246 u. f.

**Kaffeewachs,** siehe unter Kaffeebohnen.

**Kaliumcyanid:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1106 u. 1107.

**Kaliumgoldcyanide:** Entstehung derselben neben Chlorkalium und Ferriferrocyanid bei der Einwirkung von wässrigen Ferrocyanidkaliumlösungen auf Goldchlorwasserstoffsäure. E. Beutel. 871 u. f.

- Entstehung derselben neben Ferrihydroxyd bei der Einwirkung von wässrigen Ferrocyanidkaliumlösungen auf Goldcyanür und auf Goldhydroxyd. E. Beutel. 883—886.

**Kaliumnitrat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1103.

**Kaliumsalz** der Säure  $C_6H_6O_7$ : Darst., Eig. und Zus. desselben. T. Komnenos. 429 u. 430.

- der Säure  $C_9H_{10}O_9$ : Darst., Eig., Zus. T. Komnenos. 426.

**Kaliumverbindung** des Scutellareins: Darst., Eig., Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 462.

**Kapillarer Aufstieg** von Salzen: Physikalische Verhältnisse des kapillaren Aufstieges, Beschlag im Rohre, Verteilung der Flüssigkeit im Streifen beim Aufstieg, Anwendung von mit Salzsäure gewaschenem und nicht gewaschenem Papier, Einfluß der Temperatur, Einfluß indifferenten Lösungsgenossen, Resultate im besonderen. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1067 u. f.

**Ketohydrinden:** Überführung durch Einwirkung von Isatinchlorid in den 2-Indan-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 60.

**1-Keto-3-oxyhydrinden-2-aldehyd:** Darst. aus dem 2-Indanon-2-indolindigo durch Einwirkung von Natronlauge, Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 62.

**Kobaltsalze** (Sulfat, Chlorid, Nitrat, Acetat): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1122—1124.

- komplexe: Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1153—1155.

**Körper**  $C_{13}H_{12}O_5$ : Entstehung aus dem Trimethyloxy-purpurogallin durch Einwirkung von Kali, Eig., Zus. J. Herzig. 817 u. 818.

- $C_{14}H_{16}O_6$ : Darst. durch Kondensation von Bernsteinsäure mit Tetraacetyläthan, Eig., Zus., mutmaßliche Konstitution als aromatische Verbindung. T. Komnenos. 135 u. f.

**Körper**  $C_{15}H_{16}O_7$ : Entstehung aus der Äthersäure  $C_{16}H_{16}O_9$  durch Abspaltung von  $CO_2$ , Eig., Zus. J. Herzig. 812 u. 813.

**Kondensationsprodukt** des Dimethoxycumaranons mit Benzaldehyd. Darst. Eig., Zus. desselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 67.

— des Dimethoxycumaranons mit *m*-Oxybenzaldehyd: Darst., Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 68.

— des Dimethoxycumaranons mit *p*-Oxybenzaldehyd. A. Felix u. P. Friedlaender. 68.

— des Dimethoxycumaranons mit Piperonal: Darst., Eig., Zus. desselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 68 u. 69.

— des Dimethoxycumaranons mit Protokatechualdehyd: Darst., Eig., Zus. desselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 68.

— des Dimethoxycumaranons mit Salicylaldehyd: Darst., Eig., Zus. desselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 67.

— des Oxymethoxycumaranons mit Piperonal, Darst., Eig. und Zus. desselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 69.

— des 1,3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds mit Anthranilsäure: Darst. Eig., Zus. desselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 75.

— des Trithiomethylphloroglucins mit Monochloressigsäure: Darst., Eig., Zus. Triäthylester. J. Pollak u. R. Tucakovič. 700 u. f.

— des Trithiophloroglucins mit Monochloressigsäure: Darst., Eig., Zus. Äthylester. J. Pollak u. R. Tucakovič. 706.

**Korksubstanz**: Nachweis, daß die Korksubstanz, vom Standpunkt des Chemikers betrachtet, ein unlösliches Gemenge von Anhydriden und Polymerisationsprodukten fester und flüssiger Fettsäuren mit Resten von Glycerinestern derselben Säuren ist. M. v. Schmidt. 347 u. f.

***m*-Kresol**: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kalihydrat auf  $\alpha$ -Pyrokresoloxyd. F. Zmerlikar. 900 u. 901.

***m*-Kresotinsäure**: Entstehung bei der Einwirkung von Kalihydrat auf  $\alpha$ -Pyrokresoloxyd, Eig., Zus. F. Zmerlikar. 899 u. 900.

**Krystalle** von Zinnstein, Rutil, Quarz, Saphir, Magnetit, Chrysoberyll, Granat, Topas, Baryt, Wolframit bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 493 u. f.

**Kupfersalz** der Säure  $C_6H_6O_7$ : Darst., Eig., Zus. desselben. T. Komnenos. 430.

— der Säure  $C_9H_{10}O_9$ : Darst., Eig., Zus. T. Komnenos. 426.

**Kupfersalze**: (Kupfervitriol, Kupferchlorid, Kupfernitrat, Kupferacetat, Kupferammonsulfat): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1125—1128.

## L.

**Leucin**: Isolierung bei der Hydrolyse der methylierten Gelatine, Zus. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1046.

**Linolsäure**: Anwesenheit unter den Produkten der Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen, Identifizierung durch Überführung in die Sativinsäure und in die Tetrabromstearinsäure. H. Meyer u. A. Eckert. 1242—1244.



- Lithium:** Überführung durch Einwirkung von reinem trockenem Stickstoff in der Kälte in Lithiumnitrid ( $\text{Li}_3\text{N}$ ). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 982 u. f.
- Lithiumnitrid ( $\text{Li}_3\text{N}$ ):** Darst. durch Einwirkung von trockenem reinen Stickstoff in der Kälte auf Lithium, Eig., Zus., Nachweis, daß bereits verhältnismäßig geringe Beimengungen von Sauerstoff oder Wasserstoff zum Stickstoff die Reaktionsfähigkeit des Lithiums gegenüber Stickstoff völlig aufheben, Überführung des Lithiumnitrids durch Einwirkung von Wasserstoff in Trilithiumammonium ( $\text{Li}_3\text{NH}_4$ ) sowie in Trilithiumamid ( $\text{Li}_3\text{NH}_2$ ). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 982 u. f.
- Lösungen,** gemischte: Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1145 u. f.
- Lösungsgleichgewicht:** Zwischen Phenanthren und 2,4-Dinitrophenol. R. Kremann u. F. Hofmeier. 201 u. 202.
- Lutidon:** Entstehung desselben aus Dimethylpyron und Ammoniak, Zus., Chloroplatinat. Zd. H. Skraup u. J. Priglinger. 367—369.
- Lyxose:** Darst., ausgehend von der Galaktose, Überführung in das Benzylphenylhydrazon, Nachweis, daß die Inosinpentose keine *d*-Lyxose, wie früher angegeben wurde, ist, sondern wahrscheinlich *d*-Ribose ist. F. Haiser u. F. Wenzel. 358 u. f.

## M.

- Magnetit:** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 532—534.
- Mangansalze** (Mangansulfat, Mangandichlorid, Manganhydrosol): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1120 u. 1121.
- Maisbrand** (*Ustilago Maydis* Tulasne): Nachweis von ergosterinartigen Stoffen, von Ölsäure, von festen Fettsäuren, von flüchtigen Fettsäuren, von Lecithin, Glycerin, einem in Petroläther löslichen und einem in Petroläther unlöslichen Harz, von Sklerotinsäure, einem Phlobaphen, einem Gerbstoff, von Mannit, von Erythrit, von Glykose, von Trimethylamin, von Ustilagin, einer amorphen Base, eines gummiartigen Kohlehydrates, in Alkali löslicher kohlehydratartiger Körper, chitinartiger Gerüstsubstanz, Eiweißkörper, einem invertierenden und einem fettspaltenden Ferment und von Amanitol in demselben. J. Zellner. 617—634.
- Mannit:** Anwesenheit desselben im Maisbrand. Zus. J. Zellner. 624.
- Mellithsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 759 u. f.
- Metaphosphorsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 764.
- o*-Methoxybenzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von *o*-Methoxybenzaldehyd und Anthranilsäure. H. Wolf. 911 u. 912.
- p*-Methoxybenzalanthranilsäure:** Darst. aus *p*-Methoxybenzaldehyd und Anthranilsäure. Eig., Zus. H. Wolf. 912.

- o*-Methoxybenzaldehyd:** Kondensation mit Anthranilsäure zur *o*-Methoxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 911 u. 912.
- p*-Methoxybenzaldehyd:** Kondensation mit Anthranilsäure zur *p*-Methoxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 912.
- p*-Methoxybenzoesäure:** Schmelz- und Sättigungskurve des binären Systems derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 45.
- (3)-Methoxy-(4)-oxybenzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von Vanillin und Anthranilsäure. H. Wolf. 913 u. 914.
- Methyläther** des Pentamethylphloroglucins: Darst. aus Pentamethylphloroglucin und Diazomethan, Eig., Zus., Verseifung mittels alkoholischen Kalis. J. Herzig u. Br. Erthal. 830 u. 831.
- Methylätherester**  $C_{23}H_{28}O_{11}$ : Darst. aus der Tetramethyloflavellagsäure durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus. J. Herzig u. F. Schmidinger. 824 u. 825.
- Methylalkohol:** Kinetik der Bildung von Methylschwefelsäure aus demselben und Schwefelsäure. R. Kremann u. H. Neumann. 1052 u. f.
- Pr*-1- $\eta$ -Methyl-3, 3-dimethyl-2-methylen- $\alpha$ -naphtindolin:** Darst. des Jodhydrates dieser Base aus dem *Pr*-3, 3-dimethyl-2-methylen- $\alpha$ -naphtindolin durch Einwirkung von Jodmethyl, Eig., Pikrat. J. Zangerle. 126 u. f.
- Pr*-1- $\eta$ -Methyl-3, 3-dimethyl-2-methylen- $\beta$ -naphtindolin:** Darst. aus dem *Pr*-3, 3-dimethyl-2-methylen- $\beta$ -naphtindolin durch Methylierung, Eig., Darst. und Eig., Zus. ihres Jodhydrates. J. Zangerle. 131—133.
- Methylenäther** der 3, 4-Dioxybenzalanthranilsäure: Darst. aus Piperonal und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 914.
- $\beta$ -Methylendioxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure:** Darst. aus Piperonal und  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 792 u. 793.
- Methylester** der Carnaubasäure: Darst., Eig., Zus. H. Meyer u. A. Eckert. 1233 u. 1234.
- Methylgelatine:** Darst. aus Gelatine durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl, Eig., Zus., Hydrolyse der Methylgelatine. Nachweis, daß hierbei verhältnismäßig wenig Glutaminsäure entsteht, hingegen die Esterausbeute der aus Gelatine selbst gewinnbaren Estermenge nahezu gleichkommt, Isolierung von Glykokoll, Alanin, Leucin, Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin, Glutaminsäure aus dem Estergemenge, Nachweis, daß bei der Hydrolyse der Methylgelatine Histidin, Arginin und Lysin sich nicht oder nur in sehr geringen Mengen isolieren lassen. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1038 u. f.
- Methylharnstoff:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenol. R. Kremann. 847 u. f.
- 3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2, 2'-diamin:** Darst. aus dem 3'-Methyl-4-isopropyldiphenamid, Eig., Zus., Chlorhydrat, Überführung in das Methylisopropylcarbazol. P. Lux. 945—948.
- Methylisopropylcarbazol:** Entstehung desselben aus dem 3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2, 2'-diamin. Eig., Zus. P. Lux. 947 u. 948.

- 3'-Methyl-4-isopropyldiphenamid:** Darst. aus dem 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäurenitril-2 durch Verseifung, Eig., Zus. Überführung in das 3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2, 2'-diamin. P. Lux. 945 u. f.
- 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2-amidsäure-2':** Darst. aus dem 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäurenitril-2, Eig., Zus. P. Lux. 949.
- 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure-2:** Darst. aus dem 2-Mononitril der 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure durch Verseifung, Eig., Zus. P. Lux. 948 u. 949.
- 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäurenitril-2:** Darst. aus dem Chlorid und Ammoniak, Eig., Zus., Überführung durch Verseifung in das 3'-Methyl-4-isopropyldiphenamid. P. Lux. 944 u. 945.
- Verseifung zur 3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2-amidsäure-2'. P. Lux. 949.
- Methylisopropylketon:** Überführung durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin in das  $\alpha$ -Naphthylhydrazon. J. Zangerle. 123 u. 124.
- Methylnorbromoxyberberin:** Darst. aus Methylnoroxxyberberin, Eig., Zus., Überführung in das Acetylprodukt. F. Faltis. 575 u. 576.
- Entstehung aus dem Bromoxyberberintribromid beim Kochen in Xylollösung. F. Faltis. 578 u. 579.
- Methylnoroxxyberberin:** Darst. aus Oxyberberin, Eig., Zus., Acetylderivat, Bromprodukt. F. Faltis. 573 u. f.
- Methylphenylpyrazolin:** Entstehung desselben neben dem Crotonaldehydphenylhydrazon, Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1024 u. 1025.
- 3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo:** Darst. aus 3-Methylpyrazolon und Isatinanilid, Eig., Zus., A. Felix u. P. Friedlaender. 75 u. 76.
- 3-Methylpyrazolon:** Kondensation mit Isatinanilid zum 3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 75 u. 76.
- Methylschwefelsäure:** Kinetik der Bildung derselben aus Methylalkohol und Schwefelsäure. R. Kremann u. H. Neumann. 1052 u. f.
- Kinetik der Methylätherbildung aus derselben und Methylalkohol. R. Kremann u. H. Neumann. 1055 u. f.
- Minerale:** Beitrag zur Radioaktivität derselben (Zirkon, Monazit, Baryte, Flußspate). C. Doelter u. H. Sirk. 322 u. f.
- Mineralquellen Tirols:** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität derselben. M. Bamberger u. K. Krüse. 221—244.
- Monazit:** Radioaktivität dieses Minerals, welche vielleicht durch Beimengungen von Thorit bedingt ist. C. Doelter u. H. Sirk. 327.
- Monoacetat des Körpers  $C_{16}H_{28}O_6$ :** Vielleicht das Monoacetat eines oxydartigen Anhydrids eines Hexaoxyhexadekenaldehyds, Entstehung bei der Acetylierung des Aldols, Eig., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 1017 u. 1018.
- Monobenzoylouxanthon:** Darst., Eig., Zus. E. Zerner. 797 u. 798.
- Monomethyldioxycumaranon:** Darst. aus Trioxy- $\omega$ -chloracetophenon durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus., Kondensation mit Isatinanilid zum Farbstoff  $C_{17}H_{11}O_5N$ . A. Felix u. P. Friedlaender. 64 u. f.



**2-Mononitril** der 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäure: Darst. aus dem Reten-  
chinonoxim durch Umlagerung, Eig., Zus., Überführung durch Ein-  
wirkung von Thioxychlorid in das 2'-Chlorid des 3'-Methyl-4-iso-  
propyldiphensäuremononitrils-2. P. Lux. 943 u. 944.

— der 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäure: Verseifung zur 3'-Methyl-4-iso-  
propyldiphen-2'-amidsäure-2. P. Lux. 948 u. 949.

**Mononitroderivat** des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers, Darst., Eig.,  
Zus. J. Pollak u. R. Tucaković. 703 u. 704.

**Mononitroprodukt** des Trithiophloroglucinmethyläthers: Darst., Eig., Zus.  
J. Pollak und R. Tucaković. 706 u. 707.

**Mononitro-*p*-Tolylphenyloxamid**: Darst. aus *p*-Tolylphenyloxamid, Eig., Zus.,  
Identität desselben mit dem *o*-Nitro-*p*-Tolylphenyloxamid. Nachweis  
durch Verseifung. H. Suida. 608—610.

**Monosulfoxyd** des Mononitroderivates des Trithiomethylphloroglucintrimethyl-  
äthers: Darst., Eig., Zus. J. Pollak u. R. Tucaković. 704.

## N.

**Naphthalin**: Verbindung desselben mit 1 Mol Dinitro-*para*oxybenzoesäure.  
O. Morgenstern. 289 u. 290.

**$\beta$ -Naphthochinon-4-sulfosäure**: Kondensation mit Dimethoxycumaranon zum  
2-Oxynaphthalin-2-Dimethoxycumaranindolignon. A. Felix u. P. Fried-  
laender. 69 u. 70.

**$\alpha$ -Naphthol**: Darst., Eig. u. Zus. der Doppelverbindungen desselben mit Tolidin  
und mit  $\alpha$ -Naphthylamin. J. Dollinger. 650 u. f.

**$\beta$ -Naphthol**: Darst., Eig. und Zus. der Doppelverbindungen desselben mit  
Benzidin, Tolidin, Dianisidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und  $\beta$ -Naphthylamin.  
J. Dollinger. 648 u. f.

**$\alpha$ -Naphthylamin**: Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in  
 $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid. H. Suida. 603 u. f.

— Darst., Eig. und Zus. der Doppelverbindungen desselben mit  $\alpha$ -Naphthol  
sowie mit  $\beta$ -Naphthol. J. Dollinger. 653 u. 654.

**$\beta$ -Naphthylamin**: Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in  
 $\beta$ -Naphthylphenyloxamid. H. Suida. 604 u. f.

— Darst., Eig. und Zus. der Doppelverbindung desselben mit  $\beta$ -Naphthol  
J. Dollinger. 654.

**$\alpha$ -Naphthylderivat** des Dioxindols: Darst., Eig., Zus. M. Kohn. 750 u. 751.

**$\alpha$ -Naphthylhydrazin**: Überführung desselben durch Einwirkung von Methyliso-  
propylketon in das  $\alpha$ -Naphthylhydrazon. J. Zangerle. 123 u. 124.

**$\beta$ -Naphthylhydrazin**: Überführung durch Einwirkung von Isopropylmethylketon  
in das  $\beta$ -Naphthylhydrazon des Isopropylmethylketons. J. Zangerle  
128.

- $\alpha$ -Naphthylhydrazon** des Methylisopropylketons: Überführung durch Einwirkung von Zinnchlorür in das *Pr*-3, 3-Dimethyl-2-methylen- $\alpha$ -naphthindolin. J. Zangerle. 124 u. 125.
- $\beta$ -Naphthylhydrazon** des Isopropylmethylketons: Überführung in das *Pr*-3, 3-Dimethyl-2-methylen- $\beta$ -naphthindolin. J. Zangerle. 128 u. f.
- $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid**: Darst. aus Oxanilsäureester und  $\alpha$ -Naphthylamin, Eig., Zus., Verseifung zu  $\alpha$ -Naphthyloxaminsäure, Oxanilsäure, Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin. H. Suida. 603 u. f.
- $\beta$ -Naphthylphenyloxamid**: Darst. aus  $\beta$ -Naphthylamin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu einem  $\beta$ -Naphthylamin und Oxanilsäure. H. Suida. 604 u. f.
- Natriumcarbonat**: primäres, sowie sekundäres, kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1092 u. 1093.
- Natriumnitrit**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1105 u. 1106.
- Nickelsalze** (Sulfat, Acetat): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1121 u. 1122.
- Nicotinsäure**: Überführung in das Betaïn durch Einwirkung von Chloressigsäure. A. Kirpal. 972.
- Nicotinsäurebetaïn**: Darst. aus Nicotinsäure und Chloressigsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 972.
- m*-Nitranilin**: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Nitranilin. R. Kremann. 858.
- Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *o*-Nitranilin. R. Kremann. 858.
- o*-Nitranilin**: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Nitranilin. R. Kremann. 858.
- Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Nitranilin. R. Kremann. 859.
- p*-Nitranilin**: Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *p*-Nitrophenylphenyloxamid. H. Suida. 606.
- Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Nitranilin. R. Kremann. 858.
- Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *o*-Nitranilin. R. Kremann. 859.
- o*-Nitrobenzalanthranilsäure**: Darst. durch Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 906 u. 907.
- m*-Nitrobenzalanthranilsäure**: Darst. durch Kondensation von *m*-Nitrobenzaldehyd und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 907.
- p*-Nitrobenzalanthranilsäure**: Darst. durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 907.
- m*-Nitrobenzaldehyd**: Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon, sowie Hydrazons in das Semicarbazon durch Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 98 u. 99.

***m*-Nitrobenzaldehyd:** Kondensation mit Anthranilsäure zur *m*-Nitrobenzal-anthranilsäure. H. Wolf. 907.

— Kondensation mit *ν-p*-Anisidylrhodanin zum  $\beta$ -*m*-Nitrobenzyliden-*ν-p*-anisidylrhodanin. O. Antulich. 893 u. 894.

***o*-Nitrobenzaldehyd:** Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Phenylhydrazon, sowie in das *o*-Amidobenzalphenylhydrazon, Darst. des *o*-Amidobenzalphenylhydrazons aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Überführung des *o*-Nitrobenzalsemicarbazons durch Einwirkung von Anilin in das *o*-Nitrobenzalphenylsemicarbazon. G. Knöpfer. 96 u. f.

— Kondensation mit Anthranilsäure zur *o*-Nitrobenzalanthranilsäure. H. Wolf. 906 u. 907.

***p*-Nitrobenzaldehyd:** Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Phenylhydrazon. G. Knöpfer. 99.

— Kondensation mit Anthranilsäure zur *p*-Nitrobenzalanthranilsäure. H. Wolf. 907.

***o*-Nitrobenzalphenylsemicarbazon:** Darst. aus dem Semicarbazon des *o*-Nitrobenzaldehyds durch Einwirkung von Anilin, Eig., Zus. G. Knöpfer, 97 u. 98.

**Nitrobenzoesäuren:** (*o*-, *m*- und *p*-) Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme dieser Säuren und Wasser. O. Flaschner und I. G. Rankin. 38 u. f.

***o*-Nitrobenzoesäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause und A. v. Biehler. 758.

**$\beta$ -*m*-Nitrobenzyliden-*ν-p*-anisidylrhodanin:** Darst. aus *ν-p*-Anisidylrhodanin und *m*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Zus. O. Antulich. 893 u. 894.

**6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure:** Überführung durch Einwirkung von Anilin in 5-Nitroguajakol. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 736 u. f.

— Darst. aus Hemipinsäure durch Nitrierung, Eig., Zus. Methylester, Entstehung des Methylesters, sowie von 5-Nitroguajakol bei der trockenen Destillation der Säure und von 4-Nitroveratrol bei der trockenen Destillation einer Mischung des Kalisalzes mit gelöschtem Kalk. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 730 u. f.

— Nitrierung derselben, Entstehung von 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure hiebei. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 742.

**6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester:** Darst., Eig. und Zus. desselben usw., siehe unter 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure.

**5-Nitroguajakol:** Entstehung desselben bei der trockenen Destillation der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure, sowie bei der Einwirkung von Anilin auf die Säure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 734 u. f.

**Nitrohemipinsäure:** Entstehung derselben bei der Nitrierung der Hemipinsäure, Überführung durch Nitrierung in die 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 743.

**Nitrohemipinsäureanhydrid:** Entstehung desselben bei der Nitrierung der Hemipinsäure, Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 739 u. f.



**6-Nitrohemipinsäuredimethylester:** Entstehung aus dem Hemipinsäureester durch Nitrierung, Eig., Zus., Krystallform. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 725.

***p*-Nitrophenylphenyloxamid:** Darst. aus *p*-Nitranilin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu Oxanilsäure und *p*-Nitranilin. H. Suida. 605 u. f.

**Nitrosaminchlorhydrat** der Allobrucinsäure: Darst., Eig., Zus. G. Mossler. 18 u. 19.

**3-Nitro-4-toluidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid. H. Suida. 606 u. f.

— Entstehung desselben neben *p*-Nitranilin und Oxalsäure bei der Verseifung des Dinitro-*p*-tolylphenyloxamids. H. Suida. 610 u. 611.

***o*-Nitrotoluol:** Entstehung desselben aus dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol bei der Einwirkung von alkalischen wässerigen Hydroxylaminlösungen. M. Kohn. 745 u. 746.

***o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid:** Darst. aus 3-Nitro-4-toluidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu 3-Nitro-4-toluidin und Oxanilsäure, Identität mit dem Nitrierungsprodukte des *p*-Tolylphenyloxamids. H. Suida. 606 u. f.

**4-Nitroveratrol:** Entstehung desselben aus dem Kalisalz der 6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure durch trockene Destillation desselben mit gelöschtem Kalk, Darst. durch Methylierung des bei der Einwirkung von Anilin auf die Säure entstehenden 5-Nitroguajakols. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 735 u. f.

## O.

**Ölsäure:** Anwesenheit derselben im Sporenfett des Maisbrandes. J. Zellner. 621.

— Anwesenheit unter den Produkten der Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen, Identifizierung durch Überführung in die Dioxystearinsäure auf dem Wege der Oxydation. H. Meyer u. A. Eckert. 1241 u. f.

**Oxalsäurediäthylester:** Überführung durch Einwirkung von Natriummethylat in den Dimethylester. M. Pfannl. 316 u. 317.

**Oxalsäuredimethylester:** Entstehung desselben aus dem Diäthylester bei der Einwirkung von Natriummethylat. M. Pfannl. 316 u. 317.

**Oxanilsäure:** Ausschließliche Entstehung derselben neben Naphthylamin bei der Verseifung des  $\beta$ -Naphthylphenyloxamids. H. Suida. 605.

— Ausschließliche Entstehung derselben bei der Verseifung von *p*-Nitrophenylphenyloxamid sowie bei der Verseifung von *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid neben *p*-Nitranilin, beziehungsweise 3-Nitro-4-toluidin. H. Suida. 607.

**Oxanilsäureester:** Überführung durch Einwirkung von *p*-, *m*- sowie *o*-Toluidin in *p*-, *m*- und *o*-Tolylphenyloxamid, von *p*- sowie von  $\alpha$ -*m*-Xylidin in

*p*- sowie  $\alpha$ -*m*-Xylylphenyloxamid von  $\psi$ -Cumidin in  $\psi$ -Cumylphenyloxamid. H. Suida. 588 u. f.

**Oxanilsäureester:** Überführung durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylamin in  $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid, von  $\beta$ -Naphthylamin in  $\beta$ -Naphthylphenyloxamid, von *p*-Nitranilin in *p*-Nitrophenyloxamid, von 3-Nitro-*o*-toluidin in *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid. H. Suida. 603 u. f.

***p*-Oxyacetophenon:** Entstehung desselben aus Scutellarin durch Einwirkung von Kalihydrat. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 454 u. 455.

— Entstehung desselben aus Scutellarein bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 468 u. f.

**1-Oxyäthylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 durch Einwirkung von Äthylalkohol, Eig., Zus. F. Friedl. 927.

***m*-Oxybenzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von *m*-Oxybenzaldehyd mit Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 911.

***o*-Oxybenzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von Salicylaldehyd und Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 908 und 909.

***p*-Oxybenzalanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 910.

***m*-Oxybenzaldehyd:** Kondensationsprodukt desselben mit Dimethoxycumaranon. A. Felix und P. Friedlaender. 68.

***m*-Oxybenzaldehyd:** Kondensation mit Anthranilsäure zur *m*-Oxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 911.

***p*-Oxybenzaldehyd:** Überführung des Semicarbazons in das Phenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und des Hydrazons bei der Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 92 u. 93.

— Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit demselben. A. Felix u. P. Friedlaender. 68.

— Kondensation mit  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure zur  $\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 792.

— Kondensation mit  $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin zum  $\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\nu$ -*p*-anisidylrhodanin. O. Antulich. 894.

— Kondensation mit Anthranilsäure zur *p*-Oxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 910.

**Oxybenzoesäuren (*o*-, *m*- und *p*-):** Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme dieser Säuren und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 36 u. f.

**$\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\nu$ -*p*-anisidylrhodanin:** Darst. aus *p*-Oxybenzaldehyd und  $\nu$ -*p*-Anisidylrhodanin, Eig., Zus. O. Antulich. 894.

**$\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure:** Darst. aus *p*-Oxybenzaldehyd und  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 792.

**Oxyberberin:** Einwirkung von Brom auf dasselbe in Chloroformlösung, Entstehung von Bromoxyberberintribromid. F. Faltis. 578 u. f.

— Darst., Eig., Zus., Chlorhydrat, Doppelsalz mit Zinnchlorür, Überführung des Bromhydrates in das Methylnoroxyperberin. F. Faltis. 569 u. f.

- 1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo:** Darst. aus Dioxyisochinolin und Isatinanilin, Eig. Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 70.
- Oxymethoxycumaranon:** Kondensationsprodukt desselben mit Piperonal. A. Felix u. P. Friedländer. 69.
- $\beta$ -*p*-Oxy-*m*-methoxybenzyliden- $\gamma$ -*p*-anisidylrhodanin:** Darst. aus Vanillin und  $\gamma$ -*p*-Anisidylrhodanin, Eig., Zus. O. Antulich. 895.
- 3-Oxy-1-methylbenzol-4-carbonsäure:** siehe unter *m*-Kresotinsäure.
- 1-Oxymethylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-(3):** Darst. aus dem 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, Eig., Zus. F. Friedl. 926 u. 927.
- 2-Oxynaphthalin-2-dimethoxycumaranindolignon:** Darst. aus Dimethoxycumaranon und  $\beta$ -Naphthochinon-4-sulfosäure. Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 69 u. 70.
- 2, 3-Oxynaphthoesäuremethylester:** Darst., Eig., Zus., Kondensation mit Benzaldehyd zum 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 und zum 1-Brombenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3. F. Friedl. 923 u. f.
- 1-Oxyphenylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester durch Einwirkung von Phenol. Eig., Zus. F. Friedl. 927 u. 928.
- Oxyterephthalsäure:** Entstehung derselben bei der Einwirkung von Kalihydrat auf  $\alpha$ -Pyrokresoloxyd. F. Zmerlikar. 900.

## P.

- Palmitinsäure:** Isolierung durch Verseifung des Fettes der Kaffeebohnen. H. Meyer u. A. Eckert. 1235 u. f.
- Paraldol:** Molekulargewichtsbestimmung desselben. R. Wegscheider u. E. Späth. 1005 u. 1006.
- Pentaacetylscutellarin:** Darst. aus Scutellarin, Eig., Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 451 u. f.
- Pentamethyloflavellagsäure:** Darst. aus dem Produkte der Entmethylierung der Tetramethyloflavellagsäure durch Einwirkung von Diazomethan, Eig., Zus. J. Herzig u. F. Schmidinger. 325 u. 326.
- Pentamethylphloroglucin:** Verfahren zur Darst. desselben wie auch des Hexamethylphloroglucins. J. Herzig u. Br. Erthal. 827 u. f.
- Pentose** aus Inosin, siehe unter Inosinpentose.
- Peritrimethylennaphthalin:** Darst. aus der Peritrimethylennaphthalsäure durch Kohlendioxydabspaltung, Eig., Zus. E. Langstein. 867—869.
- Peritrimethylennaphthalsäure:** Darst. aus dem Anhydrid, Eig., Zus., Überführung durch Kohlendioxydabspaltung in das Peritrimethylennaphthalin. E. Langstein. 866 u. f.
- Peritrimethylennaphthalsäureanhydrid:** Darst. aus Pyrensäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor, Eig. Zus., Überführung in die Peritrimethylennaphthalsäure. E. Langstein. 864 u. f.



- Phellonsäure:** Überführung derselben durch Erhitzen sowie durch Einwirkung von rauchender Salzsäure in ein Anhydrid. M. v. Schmidt. 348 u. f.
- Phenanthren:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 2, 4-Dinitrophenol. R. Kremann u. F. Hofmeier. 201 u. 202.
- Verbindung desselben mit 2 Molen 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure. O. Morgenstern. 293.
- Phenol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und asymmetrischem Dimethylharnstoff. R. Kremann. 845—847.
- Lösungsgewicht zwischen demselben und Monomethylharnstoff. R. Kremann. 847 u. f.
- Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und symmetrischem Dimethylharnstoff. R. Kremann. 851 u. f.
- Phenol-Anilin:** Zur Beständigkeit dieser Verbindung in flüssigem Zustande. R. Kremann. 203—209.
- Phenole:** Additionsprodukte solcher (des Hydrochinons,  $\beta$ -Naphthols,  $\alpha$ -Naphthols) mit aromatischen Aminen. J. Dollinger, 646 u. f.
- Phenylalanin:** Isolierung aus den Produkten der Hydrolyse der Methylgelatine. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher. 1047.
- $\alpha$ -Phenylchinolin:** Überführung durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure in Disulfosäuren. E. Murmann. 1303 u. f.
- $\alpha$ -Phenylchinolindisulfosäure:** Entstehung bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf  $\alpha$ -Phenylchinolin, Darst., Eig. und Zus. des Barium-, Calcium- und Zinksalzes. E. Murmann. 1303 u. f.
- Phenylderivat des Dioxindols:** Darst. aus Isatin und Phenylmagnesiumbromid, Eig., Zus. M. Kohn. 749 u. 750.
- Phenyldihydroberberin:** Oxydation zur 2-Benzoyl-3, 4-dimethoxybenzoesäure, Rückschluß hieraus auf die Struktur des Berberins. F. Faltis. 562 u. 563.
- Phenylhydrazin:** Verlauf der Bildung von Acylderivaten desselben in wässriger Lösung. St. Jaroschy. 951 u. f.
- Phenylhydrazon des *o*-Amidobenzaldehyds:** Darst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin, Eig., Zus., Entstehung aus dem Semicarbazon des *o*-Nitrobenzaldehyds durch Einwirkung von Phenylhydrazin. G. Knöpfer. 96 u. 97.
- des *p*-Amidoacetophenons: Darst., Eig., Zus., Entstehung aus dem Semicarbazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin. G. Knöpfer. 105 u. 106.
- des 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds: Darst., Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 73 u. 74.
- Phenylmethylpyrazolon:** Kondensation mit Isatinanilid zum 1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 71 u. f.
- 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyd:** Darst. aus dem 1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo, Eig., Zus., Phenylhydrazon, Aldazin, Kondensationsprodukt und Anthranilsäure. A. Felix u. P. Friedlaender. 72 u. f.

**1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo:** Darst. aus Phenylmethylpyrazolon und Isatinanilid, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Natronlauge in den 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyd, A. Felix u. P. Friedlaender. 71 u. f.

**Phenylosazon** der Glucuronsäure: Dargestellt zur Identifizierung. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 478 u. f.

**Phlobaphen:** Nachweis eines solchen im Maisbrand. J. Zellner. 623.

**Phosphorige Säure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 764 u. 765.

**Phosphorsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 762 u. 763.

**Phthalsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 758 u. 759.

**o-Phthalsäure:** Schmelz- und Sättigungskurve des binären Systems derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 45.

**Phthalsäureanhydrid:** Entstehung desselben bei der Destillation eines Gemenges des Kaliumsalzes der Trimellith-1, 2-dimethylestersäure mit Kalk, R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1275.

**$\alpha$ -Picolin:** Überführung in das  $\alpha$ -Picolinbetaïn durch Einwirkung von Chlor-essigsäure. A. Kirpal. 976 u. f.

**$\alpha$ -Picolinbetaïn:** Darst. aus  $\alpha$ -Picolin und Chloressigsäure, Eig., Zus., Chloroplatinat. A. Kirpal. 976 u. f.

**Picolinsäure:** Überführung in das Betaïn durch Einwirkung von Chloressigsäure. A. Kirpal. 972 u. 973.

**Picolinsäurebetaïn:** Darst. aus Pikolinsäure und Chloressigsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 972 u. 973.

**Pikrat** des 1, 5-Diaminopentanol (3): Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern u. E. Zerner. 780.

— des Pr-3, 3-Dimethyl-2-Methylen- $\alpha$ -Naphthindolins: Darst., Eig., Zus. J. Zangerle. 126.

**Pikrylchlorid:** Überführung durch Einwirkung von 1, 5-Diaminoanthrachinon in das Dipikryl-1, 5-Diaminoanthrachinon. Chr. Seer u. R. Weitzenböck. 376 u. 377.

**Pilze, höhere parasitische:** Chemische Beziehungen zwischen denselben und ihrem Substrat. J. Zellner. 635—641.

**Piperonal:** Kondensationsprodukt desselben mit Dimethoxycumaranon. A. Felix u. P. Friedlaender. 68 u. 69.

— Kondensationsprodukt desselben mit Oxymethoxycumaranon. A. Felix u. P. Friedlaender. 69.

— Kondensation mit  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure zur  $\beta$ -Methylendioxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 792 u. 793.

— Kondensation mit Anthranilsäure zum Methylenäther der 3, 4-Dioxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 914.

- Piperonal:** Umsetzung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon und des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 95.
- Platinchloriddoppelsalz** des Pr-3, 3-Dimethyl-2-methylen- $\alpha$ -naphthindolins, Darst., Eig., Zus. J. Zangerle. 125.
- des Pr-3, 3-Dimethyl-2-methylen- $\beta$ -naphthindolins, Darst., Eig., Zus. J. Zangerle. 131.
- Platinverbindungen** (Kaliumplatinchlorid, Ammoniumplatinchlorid, Chloroplatinwasserstoffsäure, Platintetrachlorid, Reiset's Chlorid, Platindiammoniumchlorid): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1155 u. f.
- Propionsäure:** Verlauf der Umsetzung derselben mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung. St. Jaroschy. 951 u. f.
- Proteine:** Partielle Hydrolyse derselben durch Schwefelsäure. Zd. H. Skraup u. E. Krause. 143 u. f.
- Protokatechualdehyd:** Kondensationsprodukt desselben mit Dimethoxycumaranon. A. Felix u. P. Friedlaender. 68.
- Darst., Eig. und Zus. des Semicarbazons, Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon sowie des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 103 u. 104.
- Protokatechusäure:** Entstehung derselben neben Benzoessäure bei der Kalischmelze der 2-Benzoyl-3, 4-dioxybenzoessäure. F. Faltis. 564.
- Purpurogallin:** Darst., Eig., Acetylprodukt, Trimethyloderivat, Tetramethyloderivat, Überführung des Trimethylpurpurogallins in den Körper  $C_{13}H_{12}O_5$ . J. Herzig. 814—818.
- Pyrenhexahydrür:** Identität mit dem Diperiditrimethylenaphthalin. E. Langstein. 869 u. 870.
- $\alpha$ -Pyrokresol:** Eig., Zus., Überführung in das Oxyd, Ermittlung seiner Struktur als 4, 4-Dimethylxanthen. F. Zmerlikar. 898 u. f.
- $\alpha$ -Pyrokresoloxyd:** Darst. aus dem  $\alpha$ -Pyrokresol, Eig., Zus., Identität mit dem 4, 4'-Dimethylxanthon, Spaltung mittels Ätzkali in 3-Oxy-1-methylbenzol-4-carbonsäure (*m*-Kresotinsäure) und *m*-Kresol. F. Zmerlikar. 899 u. f.
- Pyrophosphorsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 764.
- Pyren:** Verbindung desselben mit 1 Mol 3, 5-Dinitroparaoxybenzoessäure. O. Morgenstern. 290.
- Pyrenestersäuren, isomere:** Darst., Eig., Zus. E. Langstein. 862.
- Pyrensäure:** Reduktion mit Jodwasserstoff zum Peritrimethylenaphthalsäureanhydrid. E. Langstein. 864 u. 865.
- Pyridin:** Das binäre System Pyridin-Rhodankalium. K. J. Wagner u. E. Zerner. 835 u. f.
- Pyrolidincarbonsäure:** Isolierung derselben bei der Hydrolyse der methylierten Gelatine. Zd. H. Skraup u. B. Böttcher, 1047 u. 1048.



## Q.

- Quarz:** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 517—528.
- Quaternäre und quinternäre Systeme:** Zur Kenntnis derselben. Das System Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure bei 0°. R. Kremann 275 u. f.
- Quaternäres Ammoniumbromid**  $C_4H_5N_5O_8Br + 2H_2O$ : Darst. aus Brucin und Bromcyan, Eig., Zus. G. Mößler. 6—8.
- Quecksilberchlorid:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1141.

## R.

- Radioaktivität:** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. M. Bamberger u. K. Krüse. 221—245.
- Beitrag zur Radioaktivität der Minerale. C. Doelter u. H. Sirk. 319—328.
- Radiumgewinnung:** Rückstände, Aktinium, enthaltende der Radiumgewinnung, chemische Untersuchung derselben. C. Auer v. Welsbach. 1159 u. f.
- Resorcyaldehyd:** Darst., Eig., Zus. des Semicarbazons, Umwandlung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon und des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 101—103.
- Reten:** Verbindung desselben mit 2 Molen 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure. C. Morgenstern. 292.
- Retenchinonmonoxim:** Umlagerung zum 2-Mononitril der 3'-Methyl-4-isopropylidiphensäure. P. Lux. 943.
- Rhodaninglycylglycin:** Darst., ausgehend vom Glycylglycin, Eig., Kondensation mit Benzaldehyd zum  $\beta$ -Benzylidenrhodaninglycylglycin. R. Andreasch. 793 u. 794.
- $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure:** Darst. aus  $\alpha$ -dithiocarbaminpropionsaurem Ammon und Chloressigester, Eig., Zus., Kondensation mit Benzaldehyd zur  $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure, mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zur  $\beta$ -Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 788—791.
- Kondensation mit *p*-Oxybenzaldehyd zur  $\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure, mit Piperonal zur  $\beta$ -Methylendioxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure. R. Andreasch. 791—793.
- Rhodaninsäure:** Kondensation mit  $\alpha$ -Isatinanilid zum 5-Thiazolthiol-2-indolindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 77.
- Kondensation mit Thioisatinanilid zum 5-Thiazolthiol-2-thionaphthenindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 78.

**Rhodankalium:** Das binäre System Pyridin-Rhodankalium. K. L. Wagner u. E. Zerner. 835 u. f.

***d*-Ribose:** Nachweis, daß die Inosinpentose wahrscheinlich *d*-Ribose ist und nicht *d*-Lyxose, wie früher angegeben wurde. F. Haiser u. F. Wenzel. 357 u. f.

**Roßkastanie:** Anwesenheit eines äskulinspaltenden Enzyms, der Äskulase, in der Rinde und in den Samenschalen der Roßkastanie. W. Sigmund. 657 u. f.

— Anwesenheit eines fettspaltenden Enzyms in den Cotyledonen der Roßkastaniensamen. W. Sigmund. 666 u. f.

**Rückstände:** Aktinium enthaltende, chemische Untersuchung der von der Radiumgewinnung herstammenden. C. Auer v. Welsbach. 1159 u. f.

**Rutil:** Nachweis, daß derselbe bis 950° keine meßbare Leitfähigkeit besitzt. C. Doelter. 517.

## S.

**Säure**  $C_6H_6O_7$ : Entstehung ihres Kalisalzes bei der Verseifung des Esters  $C_9H_{12}O_7$ , Kupfersalz. T. Komnenos. 429 u. f.

—  $C_9H_{10}O_9$ : Entstehung durch Verseifung des Esters  $C_{12}H_{16}O_9$ , Kaliumsalz, Kupfersalz. T. Komnenos. 426.

**Salicylaldehyd:** Kondensationsprodukt desselben mit Dimethoxycumaranon. A. Felix u. P. Friedlaender. 67.

— Überführung des Semicarbazon in das Hydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und des Hydrazons in das Semicarbazon durch Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 91 u. 92.

— Kondensation mit Anthranilsäure zur *o*-Oxybenzalanthranilsäure. H. Wolf. 908 u. 909.

**Salze** der Alkalien und alkalischen Erden: Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1092 u. f.

— Kapillarer Aufstieg derselben, siehe unter Kapillarer Aufstieg.

**Saphir:** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 528—532.

**Sativinsäure:** Dargestellt zur Identifizierung durch Oxydation der bei der Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen entstehenden Linolsäure. H. Meyer u. A. Eckert. 1242—1244.

**Schwefelige Säure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 771.

**Schwefelsäure:** Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades derselben in Wasser-Alkoholgemischen. R. Kremann u. W. Brassert. 195—200.

— Gleichgewicht der Reaktion  $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5HSO_4 + H_2O$  bei verschiedenen Temperaturen. R. Kremann. 245 u. f.

**Schwefelsäure:** Partielle Hydrolyse von Proteinen durch dieselbe. Zd. H. Skraup u. E. Krause. 143 u. f.

- Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure. R. Kre-  
mann. 1031—1033.

**Schwefelwasserstoff:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 773 u. f.

**Scutellarein:** Darst. aus Scutellarin durch Hydrolyse, Eig., Zus., Sulfat, Kaliumverbindung, Überführung durch Einwirkung von Salpetersäure in 3, 5-Dinitro-*p*-oxybenzoesäure, Tetraacetylderivat, Überführung in Trimethyl- und in Tetramethylscutellarein. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 459 u. f.

- Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf dasselbe, Entstehung von *p*-Oxyacetophenon hierbei. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 468 u. f.
- Mutmaßliche Struktur desselben. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 473 u. f.

**Scutellarin:** Darst., Eig., Zus., Drehungsvermögen, Barimsalz, Pentaacetylderivat, Überführung durch Einwirkung von Kalihydrat in *p*-Oxyacetophenon und *p*-Oxybenzoesäure, Spaltung in Scutellarein und Glucuronsäure mittels Schwefelsäure, Struktur des Scutellarins. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 442 u. f.

**Semicarbazon des *p*-Amidoacetophenons:** Darst., Eig., Zus., Umsetzung durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon. G. Knöpfer. 104 u. f.

- des  $\omega$ -Bromacetophenons: Darst., Eig. und Zus. desselben. G. Knöpfer. 107.
- des  $\omega$ -Chloracetophenons. Darst., Eig. und Zus. desselben. G. Knöpfer. 108.
- des Furfurols: Darst., Eig. und Zus. desselben. G. Knöpfer. 95 u. 96.
- des Dimethylaminobenzaldehyds: Darst., Eig., Zus., Überführung desselben durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon, Entstehung aus dem Phenylhydrazon durch Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 100 u. 101.
- des Protokatechualdehyds: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon, Entstehung aus dem Hydrazon nach Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 103 u. 104.
- des Resorcyaldehyds: Darst., Eig., Zus., Umwandlung durch Einwirkung von Phenylhydrazin in des Hydrazon, Entstehung aus dem Phenylhydrazon durch Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 101 u. 102.

**Silbersalz der Acetylentetracarbonsäure:** Dargestellt zur Identifizierung. Zus. T. Komnenos. 118.

- der 1-Benzyl-2-Acetoxynaphthoesäure-3: Darst., Eig., Zus. F. Friedl. 930 u. 931.
- der Dodekamethylendicarbonsäure: Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 188.



**Silbersalz** der Dodekamethylen-tetracarbonsäure: Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 187.

— der Hendekamethylendicarbonsäure: Darst., Eig., Zus. A. Franke u. O. Hankam. 185.

— der Oxanilsäure: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. H. Suida. 605, 607 u. 608, 613.

— der *p*-Tolyloxyaminsäure: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. H. Suida. 613.

— der Trimellith-2-monomethylestersäure: Darst., Eig., Zus. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1272 u. f.

— einfach saures, der Trimellithsäure: Darst., Eig., Zus. desselben, Überführung durch Einwirkung von Jodmethyl in die 1-Estersäure sowie in die 2-Estersäure. E. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1266 u. f.

— zweifach saures, der Trimellithsäure: Darst., Eig., Zus. desselben, Überführung durch Einwirkung von Jodmethyl in die Trimellith-1, 2-dimethylestersäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1265 u. f.

**Silbersalze** (Nitrat, Sulfat, Acetat, Kaliumsilbercyanid): Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1142—1144.

**Sklerotinsäure**: Anwesenheit derselben im Maisbrand. J. Zellner. 622 u. 623.

**$\alpha$ -Strahlen**: Einfluß derselben auf die Farben fester Körper. C. Doelter u. H. Sirk. 1057 u. f.

**$\beta$ -Strahlen**: Einfluß derselben auf die Farben fester Körper. C. Doelter u. H. Sirk. 1057 u. f.

**$\gamma$ -Strahlen**: Einfluß derselben auf die Farben fester Körper. C. Doelter u. H. Sirk. 1057 u. f.

**Strychnin**: Einwirkung von Bromcyan auf dasselbe. Entstehung eines Additionsproduktes hierbei, welches beim Behandeln mit Wasser das Strychninbromhydrat liefert. G. Mossler. 20 u. f.

— Überführung in das Peroxyd. G. Mossler. 342 u. f.

**Strychninbromhydrat**, krystallchloroformhaltiges: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Bromcyan auf eine Chloroformlösung von Strychnin in Gegenwart geringer Wassermengen, Eig., Zus. G. Mossler. 20 u. f.

**Strychninperoxyd**: Darst. aus Strychnin, Eig., Zus., Drehungsvermögen. G. Mossler. 342 u. f.

**Sulfat** des Scutellareins: Darst., Eig., Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 461 u. 462.

## T.

**Terephthalsäurediäthylester**: Entstehung desselben bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dimethylester, Zus., Eig. M. Pfannl. 308 u. f.

**Terephtalsäurediäthylester:** Umwandlung in den Dipropylester durch Einwirkung propylalkoholischen Kalis. M. Pfannl. 314.

- Rückverwandlung desselben in den Dimethylester bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali wie auch bei der Einwirkung von Natriummethylat. M. Pfannl. 312 u. 313.

**Terephtalsäuredimethylester:** Umwandlung desselben durch Einwirkung alkoholischen Kalis in Terephtalsäurediäthylester, während bisweilen Terephtaläthylestersäure als Nebenprodukt entsteht. M. Pfannl. 308 u. f.

- Entstehung aus dem Diäthylester bei der Einwirkung von Natriummethylat wie auch bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali. M. Pfannl. 312 u. 313.
- Umwandlung in den Terephtalsäuredipropylester durch Einwirkung von propylalkoholischem Kali, Entstehung aus dem Dipropylester und Natriummethylat. M. Pfannl. 313 u. 315.
- Entstehung desselben aus dem Kaliumsalze der Trimellith-1,4-methylestersäure durch Destillation im Vakuum. R. Wegscheider, H. F. Perdanner u. O. Auspitzer. 1286.

**Terephtalsäuredipropylester:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von propylalkoholischem Kali auf den Dimethylester wie auch auf den Diäthylester, Eig., Zus., Rückverwandlung durch Einwirkung von Natriummethylat in den Dimethylester. M. Pfannl. 313—315.

**Terephtalsäuremonoäthylester:** Entstehung desselben als Nebenprodukt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Terephtalsäuredimethylester neben Terephtalsäurediäthylester, Eig., Zus. M. Pfannl. 309 u. 310.

**Tetraacetyläthan:** Kondensation desselben mit Bernsteinsäure zum Körper  $C_{14}H_{16}O_6$ . T. Komnenos. 135 u. f.

**Tetraacetyllogalloflavin:** Darst. aus Galloflavin, Eig., Zus. J. Herzig. 805.

**Tetraacetylprodukt des Erythrits:** Dargestellt zur Identifizierung, Eig., Zus. J. Zellner. 624 u. 625.

**Tetraacetylscutellarein:** Darst. aus Scutellarein, Eig., Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 463 u. f.

**Tetrabromstearinsäure:** Dargestellt aus dem bei der Verseifung des fetten Öles der Kaffeebohnen resultierenden Gemenge von Ölsäure und Linolsäure durch Bromaddition, Zus. H. Meyer u. A. Eckert. 1244 u. 1245.

**Tetrahydroberberin:** wahrscheinliche Entstehung desselben in unreinem Zustande bei der Einwirkung von Alkalien auf Berberin neben Oxyberberin. F. Faltis. 565 u. f.

**Tetramethylderivat des Purpurogallins:** Darst., Eig., Zus. J. Herzig. 816 u. 817.

**Tetramethyloflavellagsäure:** Darst. aus Trimethyläthergallussäure durch Einwirkung von Kaliumpersulfat, Eig., Zus., Acetylderivat, Verseifung des Acetats zur Tetramethyloflavellagsäure, Überführung durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in den Methylätherester der Flavellagsäure, Entmethylierung und Überführung des Produktes der Entmethylierung

- durch Einwirkung von Diazomethan in die Pentamethyloflavellagsäure. J. Herzig u. F. Schmidinger. 821 u. f.
- Tetramethylogalloflavin:** Darst. aus Galloflavin, Eig., Zus. J. Herzig. 805 u. 806.
- Partielle Entmethylierung desselben, Acetat des partiell entmethylierten Körpers. J. Herzig. 813 u. 814.
- Tetramethyloisogalloflavin:** Darst. aus Trimethyloisogalloflavin, Eig., Zus., Verseifung zum Trimethyloisogalloflavin, Überführung durch Aufspaltung der Laktonbindung und Methylierung in den Ätherester  $C_{18}H_{20}O_9$ . J. Herzig. 808 u. f.
- Tetramethylscutellarein:** Darst., Eig., Zus. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 464 u. f.
- 5-Thiazolthiol-2-indolindigo:** Darst. aus Isatinanilid durch Kondensation mit Rhodaninsäure, Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 77.
- 5 - Thiazolthiol - 2 - thionaphthenindigo:** Darst. aus Thioisatinanilid und Rhodaninsäure, Eig., Zus. A. Felix u. P. Friedlaender. 78.
- Thioisatinanilid:** Kondensation mit Rhodaninsäure zum 5-Thiazolthiol-2-thionaphthenindigo. A. Felix u. P. Friedlaender. 78.
- Tirols Mineralquellen:** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität derselben. M. Bamberger u. K. Krüse, 221—244.
- o-Tolidin:** Darst., Eig. und Zus. der Verbindungen desselben mit Hydrochinon, mit  $\alpha$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthol. J. Dollinger. 649—651.
- p-Toluidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *p*-Tolylphenyloxamid. H. Suida. 588 u. f.
- o-Toluidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *o*-Tolylphenyloxamid. H. Suida. 590.
- m-Toluidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *m*-Tolylphenyloxamid. H. Suida. 590 u. 591.
- Toluoltrisulfochlorid:** Überführung durch Reduktion in Trithiophloroglucin, Entstehung aus dem Trithiomethylphloroglucin durch Oxydation, Zus. J. Pollak u. R. Tucakovič. 697 u. f.
- Toluylsäuren (o-, m- und p-):** Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme derselben und Wasser. O. Flaschner u. I. G. Rankin. 42 u. f.
- p-Tolylaldehyd:** Kondensation mit Anthranilsäure zur *p*-Tolylidenanthranilsäure. H. Wolf. 906.
- p-Tolylidenanthranilsäure:** Darst. durch Kondensation von *p*-Tolylaldehyd mit Anthranilsäure, Eig., Zus. H. Wolf. 906.
- p-Tolyloxaminsäure:** Entstehung derselben aus dem *p*-Jodphenyl-*p*-Tolyl-oxamid durch Verseifung neben *p*-Jodanilin. H. Suida. 613.
- p-Tolyloxaminsäureester:** Überführung durch Einwirkung von *p*-Xylidin in *p*-Xylyl-*p*-tolyloxamid. H. Suida. 601 u. f.
- o-Tolylphenylharnstoff:** Dargestellt zur Identifizierung, Zus. M. Kohn. 745 u. 746.



- m*-Tolylphenyloxamid:** Darst. aus Oxanilsäure und *m*-Toluidin, Eig., Zus., Verseifung zu einem Gemenge von Oxanilsäure und Tolyloxaminsäure, Anilin und *m*-Toluidin. H. Suida. 596 u. f.
- o*-Tolylphenylphenyloxamid:** Darst. aus *o*-Toluidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu einem Gemenge von Oxanilsäure und Tolyloxaminsäure, Anilin und *o*-Toluidin. H. Suida. 594.
- p*-Tolylphenyloxamid:** Darst. aus *p*-Toluidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu einem Gemenge von Oxanilsäure und *p*-Tolyloxaminsäure, Anilin und *p*-Toluidin. H. Suida. 589 u. f.
- p*-Tolylphenyloxamid:** Überführung in das Mono- und in das Dinitroderivat durch Einwirkung von Jod in das *p*-Jodphenyl-*p*-tolylloxamid. H. Suida. 608 u. f.
- Topas:** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 537—540.
- Triacetylderivat** des Trithiomethylphloroglucins: Darst., Eig., Zus. J. Pollak u. R. Tucakovič. 699.
- Triacetylprodukt** des Trithiophloroglucins: Darst., Eig., Zus. J. Pollak u. R. Tucakovič. 705.
- Trichloressigsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 757.
- Trilithiumamid** ( $\text{Li}_3\text{NH}_2$ ): Darst. aus dem Trilithiumammonium ( $\text{Li}_3\text{NH}_4$ ) sowie auch direkt aus dem Lithiumnitrid ( $\text{Li}_3\text{N}$ ), Eig., Zus. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 993 u. f.
- Trilithiumammonium** ( $\text{Li}_3\text{NH}_4$ ): Darst. durch Einwirkung von Wasserstoff auf Lithiumnitrid, Eig., Zus., Überführung in das Trilithiumamid ( $\text{Li}_3\text{NH}_2$ ). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 992 u. f.
- Trimellithanhydrosäure:** Entstehung derselben aus der Trimellith-1-monomethylestersäure sowie aus der Trimellith-2-monomethylestersäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Vakuumdestillation. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1270 u. 1272.
- Darst., Eig., Verhalten bei der Veresterung. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1290.
- Trimellithanhydrosäuremethylester:** Darst. durch Vakuumdestillation der Sirupe, welche bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Trimellithsäure mit oder ohne Katalysator entstehen, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Wasser in die 4-Estersäure, Eig., Zus. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1273 u. 1274.
- Trimellith-1, 2-dimethylestersäure:** Entstehung durch Drittelveifung des Neutralesters, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Disilbersalz der Trimellithsäure sowie bei der Veresterung der 1- und der 2-Monoestersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff, Eig., Zus. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1274 u. f.
- Entstehung von Phtalsäureanhydrid beim Destillieren des Kaliumsalzes derselben mit Kalk im Vakuum. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1275.

**Trimellith-1, 4-dimethylestersäure:** Entstehung bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Trimellithsäure oder Trimellithanhydrosäure, Darst. durch Veresterung der 1-Monoestersäure mit Methylalkohol, Eig., Zus., Überführung durch trockene Destillation des Kaliumsalzes in Terephthalsäuredimethylester. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1276 u. f.

**Trimellith-2, 4-dimethylestersäure:** Entstehung bei den gleichen Reaktionen wie die 1, 4-Diestersäure, Darst. aus der 2-Estersäure durch Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff. Eig., Zus., Überführung durch Abspaltung von Kohlendioxyd in den *i*-Phtalsäureester. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1276 u. f.

**Trimellith-1-monamidsäure:** Darst. aus der Trimellith-1-monomethylestersäure durch Einwirkung von Ammoniak, Eig., Zus., Abbau zur 4-Amino-*i*-phtalsäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1297 u. 1298.

**Trimellith-2-monamidsäure:** Entstehung aus der Trimellith-2-methylestersäure durch Einwirkung von Ammoniak, Eig., Zus., Abbau zur Amino-terephthalsäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1298—1300.

**Trimellith-1-monomethylestersäure:** Entstehung bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol bei Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren, Entstehung bei der Verseifung des Trimethylesters sowie bei der Halbverseifung des 2-Diesters, bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Trimellithanhydrosäure sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Monosilbersalz, Überführung durch Veresterung in 1, 2- und 1, 4-dimethylestersäure, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Ammoniak in die Trimellith-1-monamidsäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1267 u. f.

— Überführung durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Vakuumdestillation in die Trimellithanhydrosäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1270.

**Trimellith-2-monomethylestersäure:** Nachweis, daß sie sich bei den gleichen Reaktionen bildet wie die 1-Estersäure. Darst. durch Halbverseifung der 1, 2-Diestersäure, Eig., Zus., Silbersalz, Überführung durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Vakuumdestillation in die Trimellithanhydrosäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1270 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Ammoniak in die Trimellith-2-monamidsäure. E. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1298 u. f.

**Trimellith-4-monomethylestersäure:** Darst. aus dem Trimellithanhydrosäureester durch Einwirkung von Wasser, Entstehung bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Trimellithsäure und wahrscheinlich auch auf Anhydrosäure, Eig., Zus. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1272 u. f.

**Trimellithsäure:** Darst., Eig., Zus., zweifach saures Silbersalz, einfach saures Silbersalz, einfach saures Baryumsalz, Trimellith-1-monomethylestersäure, Trimellith-2-monomethylestersäure, Trimellith-4-monomethylestersäure, Trimellithanhydrosäuremethylester, Trimellith-1, 2-dimethylestersäure, Trimellith-1, 4-dimethylestersäure, Trimellith-2, 4-dimethylestersäure, Trimellithsäuretrimethylester, Trennung der verschiedenen Ester, Trimellith-1-monamidsäure, Trimellith-2-monamidsäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1259 u. f.

**Trimellithsäuretrimethylester:** Darst. durch Veresterung der Trimellithsäure, Eig., Zus., Drittelverseifung, Zweidrittelverseifung desselben. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1277 u. f.

**Trimesinsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 759.

**Trimethyläther** des Trithiomethylphloroglucins: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Nitrierung in ein Monoderivat sowie in ein Monosulfoxyd des Mononitroderivates. J. Pollak u. R. Tucakovič. 701 u. f.

**Trimethylamin:** Anwesenheit desselben im Maisbrand. J. Zellner. 626.

— Entstehung desselben bei der Destillation des Sporenpulvers des Maisbrandes mit Lauge. J. Zellner. 633.

**Trimethylderivat** des Purpurogallins: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Kali in den Körper  $C_{13}H_{12}O_5$ . J. Herzig. 815 u. 816.

**Trimethyloisogalloflavin:** Darst. aus Tetramethylogalloflavin, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Diazomethan in Tetramethyloisogalloflavin, Entstehung aus dem Tetramethyloisogalloflavin durch Verseifung, Überführung durch Abspaltung von Kohlendioxyd in den Körper  $C_{14}H_{12}O_6$ , Überführung durch Aufspaltung der Laktonbindung und Methylierung in den Ätherester  $C_{18}H_{20}O_9$ . J. Herzig. 806 u. f.

**Trimethylscutellarein:** Darst. aus Scutellarein durch Methylierung, Eig., Zus., Acetylderivat. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 464 u. f.

**2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd:** Nachweis, daß derselbe viel schwieriger in das Diacetat überführbar ist als der Benzaldehyd. E. Späth. 192 u. f.

**2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyddiacetat:** Darst., Eig., Zus. E. Späth. 192 u. 193.

**Trithiomethylphloroglucin:** Darst. aus Toluoltrisulfochlorid durch Reduktion, Eig., Zus., Triacetylderivat, Rückverwandlung des Trithiomethylphloroglucins durch Oxydation in Toluoltrisulfochlorid, Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure, Trimethyläther. J. Pollak u. R. Tucakovič. 695 u. f.

**Trithiophloroglucin:** Darst., Eig., Triacetylderivat, Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure, Mononitroderivat des Trithiophloroglucintrimethyläthers. J. Pollak u. R. Tucakovič. 705—707.

**Tyrosin:** Bestimmung der Tyrosinmengen, die bei der vollständigen Hydrolyse der Produkte der partiellen Hydrolyse des Caseins mittels Schwefelsäure entstehen. Zd. H. Skraup u. E. Krause. 157 u. f.



## V.

**Vanillin:** Kondensation mit *o-p*-Anisidylrhodanin zum  $\beta$ -*p*-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*o-p*-anisidylrhodanin. O. Antulich. 895.

- Kondensation mit Anthranilsäure zur (3)-Methoxy-(4)-oxybenzolanthranilsäure. H. Wolf. 913 u. 914.
- Überführung des Semicarbazons in das Phenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und des Phenylhydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 93.

**Verbindung** des Acenaphtens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 288 u. 289.

- des Biphenylenoxyds mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 292 u. 293.
- des Chinolins mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig. und Zus. derselben. O. Morgenstern. 293 u. 294.
- des Fluorens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 291.
- des Naphthalins mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 289 u. 290.
- Verbindung des Phenanthrens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 293.
- des Pyrens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 290.
- des Retens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2): Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 292.

## W.

**Wachs** der Kaffeebohnen: siehe unter Kaffeebohnen.

**Wasser-Alkoholgemische:** Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades von Schwefelsäure in denselben. R. Kremann u. W. Brassert. 195—200.

**Wolframit:** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 542—544.

## X.

***o-m*-Xylidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *o-m*-Xylylphenyloxamid. H. Suida. 596 u. 597.

***p*-Xylidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *p*-Xylylphenyloxamid. H. Suida. 595 u. f.

- Überführung durch Einwirkung von *p*-Tolyloxaminsäureester in *p*-Xylyl-*p*-Tolyloxamid. H. Suida. 601 u. f.

***o-m*-Xylylphenyloxamid:** Darst. aus *o-m*-Xylidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu einem Gemenge von *m*-Xylyloxaminsäure und Oxanilsäure, Anilin und *m*-Xylidin. H. Suida. 596 u. f.

**Trimellithsäure:** Darst., Eig., Zus., zweifach saures Silbersalz, einfach saures Silbersalz, einfach saures Baryumsalz, Trimellith-1-monomethylestersäure, Trimellith-2-monomethylestersäure, Trimellith-4-monomethylestersäure, Trimellithanhydrosäuremethylester, Trimellith-1, 2-dimethylestersäure, Trimellith-1, 4-dimethylestersäure, Trimellith-2, 4-dimethylestersäure, Trimellithsäuretrimethylester, Trennung der verschiedenen Ester, Trimellith-1-monamidsäure, Trimellith-2-monamidsäure. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1259 u. f.

**Trimellithsäuretrimethylester:** Darst. durch Veresterung der Trimellithsäure, Eig., Zus., Drittelverseifung, Zweidrittelverseifung desselben. R. Wegscheider, H. F. Perndanner u. O. Auspitzer. 1277 u. f.

**Trimesinsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup, E. Krause u. A. v. Biehler. 759.

**Trimethyläther** des Trithiomethylphloroglucins: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Nitrierung in ein Monoderivat sowie in ein Monosulfoxyd des Mononitroderivates. J. Pollak u. R. Tucakovič. 701 u. f.

**Trimethylamin:** Anwesenheit desselben im Maisbrand. J. Zellner. 626.

— Entstehung desselben bei der Destillation des Sporenpulvers des Maisbrandes mit Lauge. J. Zellner. 633.

**Trimethylderivat** des Purpurogallins: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Kali in den Körper  $C_{13}H_{12}O_5$ . J. Herzig. 815 u. 816.

**Trimethyloisogalloflavin:** Darst. aus Tetramethylogalloflavin, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Diazomethan in Tetramethyloisogalloflavin, Entstehung aus dem Tetramethyloisogalloflavin durch Verseifung, Überführung durch Abspaltung von Kohlendioxyd in den Körper  $C_{14}H_{12}O_6$ , Überführung durch Aufspaltung der Laktonbindung und Methylierung in den Ätherester  $C_{18}H_{20}O_9$ . J. Herzig. 806 u. f.

**Trimethylscutellarein:** Darst. aus Scutellarein durch Methylierung, Eig., Zus., Acetylderivat. G. Goldschmiedt u. E. Zerner. 464 u. f.

**2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd:** Nachweis, daß derselbe viel schwieriger in das Diacetat überführbar ist als der Benzaldehyd. E. Späth. 192 u. f.

**2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyddiacetat:** Darst., Eig., Zus. E. Späth. 192 u. 193.

**Trithiomethylphloroglucin:** Darst. aus Toluoltrisulfochlorid durch Reduktion, Eig., Zus., Triacetylderivat, Rückverwandlung des Trithiomethylphloroglucins durch Oxydation in Toluoltrisulfochlorid, Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure, Trimethyläther. J. Pollak u. R. Tucakovič. 695 u. f.

**Trithiophloroglucin:** Darst., Eig., Triacetylderivat, Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure, Mononitroderivat des Trithiophloroglucintrimethyläthers. J. Pollak u. R. Tucakovič. 705—707.

**Tyrosin:** Bestimmung der Tyrosinmengen, die bei der vollständigen Hydrolyse der Produkte der partiellen Hydrolyse des Caseins mittels Schwefelsäure entstehen. Zd. H. Skraup u. E. Krause. 157 u. f.

## V.

**Vanillin:** Kondensation mit *v-p*-Anisidylrhodanin zum  $\beta$ -*p*-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*v-p*-anisidylrhodanin. O. Antulich. 895.

- Kondensation mit Anthranilsäure zur (3)-Methoxy-(4)-oxybenzolanthranilsäure. H. Wolf. 913 u. 914.
- Überführung des Semicarbazons in das Phenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und des Phenylhydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 93.

**Verbindung** des Acenaphtens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 288 u. 289.

- des Biphenylenoxyds mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 292 u. 293.
- des Chinolins mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig. und Zus. derselben. O. Morgenstern. 293 u. 294.
- des Fluorens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 291.
- des Naphthalins mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 289 u. 290.
- Verbindung des Phenanthrens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 293.
- des Pyrens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 1), Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 290.
- des Retens mit 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure (1 : 2): Darst., Eig., Zus. O. Morgenstern. 292.

## W.

**Wachs** der Kaffeebohnen: siehe unter Kaffeebohnen.

**Wasser-Alkoholgemische:** Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades von Schwefelsäure in denselben. R. Kremann u. W. Brassert. 195—200.

**Wolframit:** Elektrizitätsleitung in Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 542—544.

## X.

***α-m*-Xylidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *α-m*-Xylylphenyloxamid. H. Suida. 596 u. 597.

***p*-Xylidin:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *p*-Xylylphenyloxamid. H. Suida. 595 u. f.

- Überführung durch Einwirkung von *p*-Tolyloxaminsäureester in *p*-Xylyl-*p*-Tolyloxamid. H. Suida. 601 u. f.

***α-m*-Xylylphenyloxamid:** Darst. aus *α-m*-Xylidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu einem Gemenge von *m*-Xylyloxaminsäure und Oxanilsäure, Anilin und *m*-Xylidin. H. Suida. 596 u. f.



***p*-Xylylphenyloxamid:** Darst. aus *p*-Xylidin und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu *p*-Xylyloxaminsäure, Oxanilsäure, Anilin und *p*-Xylidin. H. Suida. 595 u. f.

***p*-Xylyl-*p*-Tolyloxamid:** Darst. aus *p*-Xylidin und *p*-Tolyloxaminsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu *p*-Xylyloxaminsäure, *p*-Tolyloxaminsäure, *p*-Toluidin und *p*-Xylidin. H. Suida. 601 u. f.

## Z.

**Zimtaldehyd:** Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Hydrazon und des Hydrazons durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 99 u. 100.

— Kondensation mit Anthranilsäure zur Cinnamylidenanthranilsäure. H. Wolf. 914 u. 915.

**Zinksalz** der  $\alpha$ -Phenylchinolindisulfosäure: Darst., Eig. und Zus. desselben. E. Murmann. 1305.

**Zinksulfat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1124.

**Zinndichlorid:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1138 u. 1139.

**Zinndoppelsalz** des Oxyberberins: Darst., Eig., Zus. F. Faltis. 572.

**Zinnstein:** Elektrizitätsleitung von Krystallen desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 514—517.

**Zinntetrachlorid:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler etc. 1140 u. 1141.

**Zirkon:** Nachweis, daß gewisse Varietäten desselben radioaktiv sind. C. Doelter u. H. Sirk. 322 u. f.

## Formelregister.

---

### C<sub>2</sub>-Gruppe.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N Glykokoll.

### C<sub>3</sub>-Gruppe.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N Alanin.

C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O Dithiocarbaminessigsäures Ammon.

### C<sub>4</sub>-Gruppe.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> Erythrit.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>OBr Bromcrotonaldehyd.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N Aldoloxim.

C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O α-dithiocarbaminpropionsäures Ammon.

### C<sub>5</sub>-Gruppe.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> Glutaconsäure.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> Acetylessigsäuremethylester.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> Dinitril der β-Oxyglutarsäure.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N Pyrrolidincarbonsäure.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N Glutaminsäure.

C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> 1, 5-Diaminopentanol (3).

### C<sub>6</sub>-Gruppe.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> Säure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Aldolmonoacetat.

— Acetylessigsäureäthylester.

$C_6H_{10}O_4$	Äthylidendiacetat.
$C_6H_{10}O_7$	Glucuronsäure.
$C_6H_{14}O_6$	Mannit.
$C_6H_6NJ$	<i>p</i> -Jodanilin.
$C_6H_7O_2N_3$	Semicarbazon des Furfurols.
$C_6H_9O_2Cl$	Acetat des 1-Chlorcrotylalkohols.
$C_6H_{13}O_2N$	Leucin.
$C_6H_7O_3NS_2$	$\alpha$ -Rhodaninpropionsäure.

**C<sub>7</sub>-Gruppe.**

$C_7H_8O_2$	Dimethylpyron.
$C_7H_8S_3$	Trithiomethylphloroglucin.
$C_7H_4O_7N_2$	3, 5-Dinitro- <i>p</i> -oxybenzoesäure.
$C_7H_5O_2F$	Fluorbenzoesäuren, isomere.
$C_7H_6O_4N_2$	1, 2, 4-Dinitrotoluol.
$C_7H_7O_2N$	<i>o</i> -Nitrotoluol.
$C_7H_9ON$	Lutidon.
$C_7H_4OCIF$	Fluorbenzoylchloride, isomere.
$C_7H_6ONF$	Fluorbenzamide, isomere.
$C_7H_5O_6Cl_3S_3$	Toluoltrisulfochlorid.

**C<sub>8</sub>-Gruppe.**

$C_8H_8O_3$	<i>m</i> -Kresotinsäure.
$C_8H_8O_4$	Dehydracetsäure.
$C_8H_{12}O_4$	Crotonaldehyddiacetat.
$C_8H_6O_8N_2$	2, 6-Dinitroisovanillinsäure.
$C_8H_7O_4N$	Nikotinsäurebetain.
—	Isonikotinsäurebetain.
—	Picolinsäurebetain.
$C_8H_9O_2N$	$\alpha$ -Picolinbetain.
$C_8H_9O_3N_3$	Semicarbazon des Protokatechualdehyds.
—	Semicarbazon des Resorcyaldehyds.

**C<sub>9</sub>-Gruppe.**

$C_9H_6O_6$	Trimellithsäure.
$C_9H_8O_4$	Isophthalmethylestersäure.
—	Monomethyldioxcumaranon.
$C_9H_{10}O_9$	Säure $C_9H_{10}O_9$ .
$C_9H_{12}O_7$	Ester $C_9H_{12}O_7$ .
$C_9H_{16}O_3$	Amylacetessigester.
$C_9H_7O_5N$	Trimellith-1-monamidsäure.



$C_9H_7O_5N$	Trimellith-2-monamidsäure.
$C_9H_7O_6N$	Chinolinsäurebetain.
—	Cinchomeronsäurebetain.
$C_9H_9O_5N$	Acetyl-4-nitroguajakol.
$C_9H_8O_8N_2$	2, 6-Dinitroveratrumsäure.
—	2, 6-Dinitroisovanillinsäuremethylester.
—	5, 6-Dinitro-2, 3-dimethyloxybenzoesäure.
$C_9H_9O_6N$	6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure.
$C_9H_{12}ON_4$	Semicarbazon des <i>p</i> -Amidoacetophenons.
$C_9H_{10}ON_3Cl$	Semicarbazon des $\omega$ -Chloracetophenons.
$C_9H_{10}ON_3Br$	Semicarbazon des $\omega$ -Bromacetophenons.
$C_9H_{11}O_2NS_3$	Mononitroprodukt des Trithiophloroglucintrimethyläthers.

### $C_{10}$ -Gruppe.

$C_{10}H_6O_3$	1-Keto-3-oxyhydrinden-2-aldehyd.
$C_{10}H_6O_5$	Trimellithanhydrosäuremethylester.
$C_{10}H_8O_6$	Trimellith-1-monomethylestersäure.
—	Trimellith-2-monomethylestersäure.
—	Trimellith-4-monomethylestersäure.
$C_{10}H_{10}O_4$	Dimethoxycumaranon.
—	Terephtalsäuredimethylester.
—	Terephtalsäuremonoäthylester.
$C_{10}H_{12}O_2$	Benzoesäurepropylester.
$C_{10}H_{12}N_2$	Crotonaldehydphenylhydrazon.
—	Methylphenylpyrazolin.
$C_{10}H_{14}S_3$	Trimethyläther des Trithiomethylphloroglucins.
$C_{10}H_{14}O_5$	2-Benzoyl-3, 4-dimethoxybenzoesäure.
$C_{10}H_{14}O_8$	Acetylentetracarbonsäuremethylester.
$C_{10}H_{16}O_6$	Aldoltriacetat.
$C_{10}H_{20}Br_2$	1, 10-Dibromdekan.
$C_{10}H_6O_9N_2$	Dinitrohemipinsäureanhydrid.
$C_{10}H_7O_7N$	Nitrohemipinsäureanhydrid.
$C_{10}H_8O_4Br_2$	Bibromderivat des Dimethoxycumaranons.
$C_{10}H_8O_9N_2$	Acetyl-2, 6-dinitroisovanillinsäure.
$C_{10}H_8O_{10}N_2$	Dinitrohemipinsäure.
$C_{10}H_{10}O_8N_2$	2, 6-Dinitroveratrumsäuremethylester.
—	5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester.
$C_{10}H_{11}O_2N_3$	Crotonaldehyd- <i>p</i> -nitrophenylhydrazon.
$C_{10}H_{11}O_6N$	6-Nitro-2, 3-dimethoxybenzoesäuremethylester.
$C_{10}H_{14}ON_2$	Aldolphenylhydrazon.
$C_{10}H_{13}O_3N_3$	Aldol- <i>p</i> -nitrophenylhydrazon.
$C_{10}H_{14}ON_4$	Semicarbazon des Dimethylaminobenzaldehyds.
$C_{10}H_9O_2NS_2$	$\nu$ - <i>p</i> -Anisidylrhodanin.

$C_{10}H_{13}O_2NS_3$  Mononitroderivat des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers.

$C_{10}H_{13}O_3NS_3$  Monosulfoxyd des Mononitroderivates des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers.

### $C_{11}$ -Gruppe.

$C_{11}H_{10}O_6$  Trimellith-1, 2-dimethylestersäure.

— Trimellith-1, 4-dimethylestersäure.

— Trimellith-2, 4-dimethylestersäure.

$C_{11}H_{16}O_3$  Pentamethylphloroglucin.

$C_{11}H_5O_2S_3$  5-Thiazolthiol-2-thionaphthenindigo.

$C_{11}H_9O_{10}N_3$  2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyddiacetat.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$  1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyd.

$C_{11}H_6O_2N_2S_2$  5-Thiazolthiol-2-indolindigo.

### $C_{12}$ -Gruppe.

$C_{12}H_{10}O_3$  2, 3-Oxynaphthoesäuremethylester.

$C_{12}H_{12}O_6$  Trimellithsäuretrimethylester.

$C_{12}H_{14}O_4$  Terephthalsäurediäthylester.

$C_{12}H_{16}O_8$  Ester  $C_{12}H_{16}O_8$ .

$C_{12}H_{16}O_9$  Ester  $C_{12}H_{16}O_9$ .

$C_{12}H_{18}O_3$  Hexamethylphloroglucin.

— Methyläther des Pentamethylphloroglucins.

$C_{12}H_{18}O_5$  Dialdanacetat.

$C_{12}H_{18}O_8$  Tetracetylprodukt des Erythrits.

$C_{12}H_{22}O_2$  Hendekamethylenmonocarbonsäure.

$C_{12}H_7O_4N_3$  Dioxypyrimidin-2-indolindigo.

$C_{12}H_9O_2N_3$  3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo.

$C_{12}H_{12}O_3S_3$  Triacetylprodukt des Trithiophloroglucins.

$C_{12}H_{12}O_6S_3$  Kondensationsprodukt des Trithiophloroglucins mit Monochlor-essigsäure.

$C_{12}H_{12}O_{10}N_2$  Dinitrohemipinsäuredimethylester.

$C_{12}H_{13}O_8N$  6-Nitrohemipinsäuredimethylester.

### $C_{13}$ -Gruppe.

$C_{13}H_{12}$  Peritrimethylennaphthalin.

$C_{13}H_{12}O_5$  Körper  $C_{13}H_{12}O_5$ .

$C_{13}H_{13}N_3$  Phenylhydrazon des o-Amidobenzaldehyds.

$C_{13}H_{22}O_4$  Hendekamethylendicarbonsäure.

$C_{13}H_9O_3N$   $\alpha$ -Benzoylnikotinsäure.

—  $\beta$ -Benzoylpikolinsäure.

- $C_{13}H_{11}O_4N$  Methylenäther der (3, 4)-Dioxybenzalanthranilsäure.  
 $C_{13}H_{14}O_3S_3$  Triacetylderivat des Trithiomethylphloroglucins.  
 $C_{13}H_{14}O_6S_3$  Kondensationsprodukt des Trithiomethylphloroglucins mit Monochloressigsäure.  
 $C_{13}H_{11}O_3NS_2$   $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure.  
 $C_{13}H_{11}O_4NS_2$   $\beta$ -*p*-Oxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure.

#### $C_{14}$ -Gruppe.

- $C_{14}H_{12}N_3$  Phenylhydrazon des *p*-Amidoacetophenons.  
 $C_{14}H_{14}O_5$  Trimethylderivat des Purpurogallins.  
 $C_{14}H_{16}O_6$  Körper  $C_{14}H_{16}O_6$ .  
 $C_{14}H_{18}O_4$  Terephthalsäuredipropylester.  
 $C_{14}H_{18}O_{11}$  Ester  $C_{14}H_{18}O_{11}$ .  
 $C_{14}H_{22}O_8$  Acetylentetracarbonsäureäthylester.  
 $C_{14}H_{26}O_4$  Dodekamethylendicarbonsäure.  
 $C_{14}H_{10}O_4N_2$  *m*-Nitrobenzalanthranilsäure.  
 $C_{14}H_{10}O_4N_2$  *o*-Nitrobenzalanthranilsäure.  
 — *p*-Nitrobenzalanthranilsäure.  
 $C_{14}H_{11}O_2N$  Phenylderivat des Dioxindols.  
 — Benzalanthranilsäure.  
 $C_{14}H_{11}O_3N$  *m*-Oxybenzalanthranilsäure.  
 — *o*-Oxybenzalanthranilsäure.  
 — *p*-Oxybenzalanthranilsäure.  
 $C_{14}H_{11}O_4N$  3, 4-Dioxybenzalanthranilsäure.  
 $C_{14}H_{11}O_4N_3$  *p*-Nitrophenylphenyloxamid.  
 $C_{14}H_{12}O_3N_4$  *o*-Nitrobenzalphenylsemicarbazon.  
 $C_{14}H_{14}N_2S$  *o*-Tolylphenylharnstoff.  
 $C_{14}H_{10}O_2NBr$  *p*-Bromphenylderivat des Dioxindols.  
 $C_{14}H_{11}O_5NS_2$   $\beta$ -Methylendioxybenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure.  
 $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$   $\beta$ -Benzylidenrhodaninglycylglycin.

#### $C_{15}$ -Gruppe.

- $C_{15}H_{10}O_3$  Peritrimethylnaphthalsäureanhydrid.  
 $C_{15}H_{10}O_6$  Scutellarein.  
 $C_{15}H_{12}O_2$   $\alpha$ -Pyrokresoloxyd.  
 $C_{15}H_{12}O_4$  Peritrimethylnaphthalsäure.  
 $C_{15}H_{12}O_8$  Trimethyloisogalloflavin.  
 $C_{15}H_{14}O$   $\alpha$ -Pyrokresol.  
 $C_{15}H_{15}N$  Pr-3, 3-Dimethyl-2-methylen- $\alpha$ -naphthindolin.  
 — Pr-3, 3-Dimethyl-2-methylen- $\beta$ -naphthindolin.  
 $C_{15}H_{16}O_5$  Tetramethylderivat des Purpurogallins.  
 $C_{15}H_{16}O_7$  Körper  $C_{15}H_{16}O_7$ .



$C_{15}H_{12}O_6N_4$	Dinitro- <i>p</i> -tolylphenyloxamid.
$C_{15}H_{13}O_2N$	<i>p</i> -Tolylidenanthranilsäure.
—	Benzylderivat des Dioxindols.
$C_{15}H_{13}O_3N$	<i>p</i> -Methoxybenzalanthranilsäure.
—	<i>o</i> -Methoxybenzalanthranilsäure.
$C_{15}H_{13}O_4N$	(3)-Methoxy-(4)-oxybenzalanthranilsäure.
$C_{15}H_{13}O_4N_3$	Mononitro- <i>p</i> -tolylphenyloxamid.
—	<i>o</i> -Nitro- <i>p</i> -tolylphenyloxamid.
$C_{15}H_{14}O_2N_2$	<i>m</i> -Tolylphenyloxamid.
—	<i>o</i> -Tolylphenyloxamid.
—	<i>p</i> -Tolylphenyloxamid.
$C_{15}H_{13}O_2N_2J$	<i>p</i> -Jodphenyl- <i>p</i> -Tolylloxamid.
$C_{15}H_{16}O_3N_2S_2$	$\beta$ -Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -rhodaninpropionsäure.

**C<sub>16</sub>-Gruppe.**

$C_{16}H_{10}O_5$	Pyrenestersäuren.
$C_{16}H_{14}O_8$	Tetramethylogalloflavin.
—	Tetramethyloisogalloflavin.
$C_{16}H_{16}O_9$	Äthersäure $C_{16}H_{16}O_9$ .
$C_{16}H_{17}N$	Pr-1- <i>n</i> -Methyl-3, 3-dimethyl-2-methylen- $\alpha$ -naphthindolin.
—	Pr-1- <i>n</i> -Methyl-3, 3-dimethyl-2-methylen- $\beta$ -naphthindolin.
—	Methylisopropylcarbazol.
$C_{16}H_{20}N_2$	3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2, 2'-diamin.
$C_{16}H_{24}O_6$	Diacetat des Körpers $C_{12}H_{20}O_4$ .
$C_{16}H_{26}O_8$	Dodekamethylentetracarbonsäure.
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure.
$C_{16}H_{11}O_4N$	1-Anthrachinonylglycin.
$C_{16}H_{11}O_7N_3$	Verbindung des Chinolins mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.
$C_{16}H_{13}O_2N$	Cinnamylidenanthranilsäure.
$C_{16}H_{16}O_2N_2$	<i>p</i> -Xylylphenyloxamid.
$C_{16}H_{16}O_2N_2$	$\alpha$ - <i>m</i> -Xylylphenyloxamid.
$C_{16}H_{16}O_2N_2$	Dimethylaminobenzalanthranilsäure.

**C<sub>17</sub>-Gruppe.**

$C_{17}H_{12}O_6$	Kondensationsprodukt des Oxymethoxycumaranons mit Piperonal.
$C_{17}H_{14}O_4$	Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit Benzaldehyd.
$C_{17}H_{14}O_5$	Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit Salicylaldehyd.
—	Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit <i>m</i> -Oxybenzaldehyd.

$C_{17}H_{14}O_5$	Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit <i>p</i> -Oxybenzaldehyd.
$C_{17}H_{14}O_6$	Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit Protokatechualdehyd.
$C_{17}H_{30}O_4$	Hendekamethylendicarbonsäureester.
$C_{17}H_{34}O_2$	Daturinsäure.
$C_{17}H_9O_3N$	2-Indanon-2-indolindigo.
$C_{17}H_{10}O_3N_2$	1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo.
$C_{17}H_{11}O_2N$	2-Indan-2-indolindigo.
$C_{17}H_{11}O_5N$	Farbstoff aus Oxymethoxycumaranon und Isatinanilid.
$C_{17}H_{12}O_7N_2$	Verbindung des Naphthalins mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.
$C_{17}H_{16}ON_4$	Phenylhydrazon des 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds.
$C_{17}H_{18}O_2N_2$	$\psi$ -Cumylphenyloxamid.
—	<i>p</i> -Xylyl- <i>p</i> -Tolyloxamid.
$C_{17}H_{12}O_4N_2S_2$	$\beta$ - <i>m</i> -Nitrobenzyliden- $\nu$ - <i>p</i> -anisidylrhodanin.
$C_{17}H_{13}O_2NS_2$	$\beta$ -Benzyliden- $\nu$ - <i>p</i> -anisidylrhodanin.
$C_{17}H_{13}O_3NS_2$	$\beta$ - <i>p</i> -Oxybenzyliden- $\nu$ - <i>p</i> -anisidylrhodanin.

#### $C_{18}$ -Gruppe.

$C_{18}H_{14}O_3$	1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäure-3.
$C_{18}H_{14}O_6$	Kondensationsprodukt des Dimethoxycumaranons mit Piperonal.
$C_{18}H_{14}O_9$	Tetramethylflavellagsäure.
$C_{18}H_{14}O_{10}$	Acetylderivat $C_{18}H_{14}O_{10}$ .
$C_{18}H_{16}O_6$	Trimethylscutellarein.
$C_{18}H_{20}O_9$	Ätherester $C_{18}H_{20}O_9$ .
$C_{18}H_{30}O_7$	Monoacetat des Körpers $C_{14}H_{28}O_6$ .
$C_{18}H_{32}O_2$	Linolsäure.
$C_{18}H_{34}O_2$	Ölsäure.
$C_{18}H_{13}O_2N$	$\alpha$ -Naphthylderivat des Dioxindols.
$C_{18}H_{13}O_2N_3$	1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo.
$C_{18}H_{13}O_5N$	Dimethoxycumaran-2-indolindigo.
$C_{18}H_{14}O_2N_2$	$\alpha$ -Naphthylphenyloxamid.
—	$\beta$ -Naphthylphenyloxamid.
$C_{18}H_{14}O_6N_2$	1, 5-Diglycinoanthrachinon.
$C_{18}H_{15}O_3N_3$	Kondensationsprodukt des 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds mit Anthranilsäure.
$C_{18}H_{17}O_2N$	2-Mononitril der 3'-Methyl-4-isopropyldiphenensäure.
$C_{18}H_{18}ON_2$	3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäurenitril-2.
$C_{18}H_{18}O_2N_2$	Additionsverbindung von Benzidin und Hydrochinon.
$C_{18}H_{19}O_3N$	3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure-2.
—	3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2-amidsäure-2'.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$	3'-Methyl-4-isopropyldiphenamid.
$C_{18}H_{20}O_5N_4$	Phenylosazon der Glucuronsäure.
$C_{18}H_{24}O_6S_3$	Äthylester des Kondensationsproduktes des Trithiophloroglucins mit Monochloressigsäure.
$C_{18}H_{32}O_2Br_4$	Tetrabromstearinsäure.
$C_{18}H_{15}O_4NS_2$	$\beta$ - <i>p</i> -Oxy- <i>m</i> -methoxylbenzyliden- $\gamma$ - <i>p</i> -anisidylrhodanin.
$C_{18}H_{16}ONCl$	2'-Chlorid des 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäuremononitrils-2.

**C<sub>19</sub>-Gruppe.**

$C_{19}H_{16}O_3$	1-Benzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{19}H_{16}O_4$	1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{19}H_{16}O_9$	Pentamethylflavellagsäure.
$C_{19}H_{18}O_6$	Tetramethylscutellarein.
$C_{19}H_{14}O_7N_2$	Verbindung des Acenaphthens mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.
$C_{19}H_{15}O_3Cl$	1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester.
$C_{19}H_{15}O_3Br$	1-Brombenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester.
$C_{19}H_{15}O_5N$	Methylnoroxyberberin.
$C_{19}H_{17}O_3N$	1-Aminobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{19}H_{26}O_6S_3$	Äthylester des Kondensationsproduktes des Trithiomethylphloroglucins mit Monochloressigsäure.
$C_{19}H_{14}O_5NBr$	Methylnorbromoxyberberin.
$C_{19}H_{18}O_2N_2S_2$	$\beta$ -Dimethyl- <i>p</i> -aminobenzyliden- $\gamma$ - <i>p</i> -anisidylrhodanin.

**C<sub>20</sub>-Gruppe.**

$C_{20}H_{12}O_5$	Monobenzoylloxanthon.
$C_{20}H_{16}O_4$	1-Benzyl-2-acetoxynaphthoesäure-3.
$C_{20}H_{16}O_6$	2-Oxynaphthalin-2-dimethoxycumaranindolignon.
$C_{20}H_{16}O_{10}$	Acetylprodukt der Tetramethylflavellagsäure.
$C_{20}H_{18}O_4$	1-Oxymethylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{18}O_{12}$	Tetraacetylgalloflavin.
$C_{20}H_{17}ON$	Additionsprodukt von $\alpha$ -Naphthylamin und $\alpha$ -Naphthol.
—	Additionsprodukt von $\beta$ -Naphthylamin und $\beta$ -Naphthol.
—	Additionsprodukt von $\alpha$ -Naphthylamin und $\beta$ -Naphthol.
$C_{20}H_{17}O_5N$	Oxyberberin.
$C_{20}H_{22}O_2N_2$	Additionsverbindung von <i>o</i> -Tolidin mit Hydrochinon.
$C_{20}H_{22}O_4N_2$	Additionsverbindung von Dianisidin und Hydrochinon.
$C_{20}H_{16}O_5NBr$	Bromoxyberberin.

**C<sub>21</sub>-Gruppe.**

$C_{21}H_{18}O_5$	1-Acetoxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-(3).
$C_{21}H_{18}O_{12}$	Scutellarin.



$C_{21}H_{20}O_4$	1-Oxyäthylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{21}H_{12}O_3S$	Benzoyl-1-anthrachinonmerkaptan.
$C_{21}H_{15}O_2N$	1-Benzylaminoanthrachinon.
$C_{21}H_{17}O_6N$	Acetylmethylnoroxerberberin.
$C_{21}H_{22}O_2N_2$	Strychnin.
$C_{21}H_{22}O_4N_2$	Strychninperoxyd.
$C_{21}H_{16}O_6NBr$	Acetylmethylnorbromoxerberberin.

**C<sub>22</sub>-Gruppe.**

$C_{22}H_{22}O_2N_6$	Aldazin des 1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4'-aldehyds.
----------------------	--

**C<sub>23</sub>-Gruppe.**

$C_{23}H_{18}O_{14}$	Tetraacetylscutellarein.
$C_{23}H_{28}O_{11}$	Methylätherester $C_{23}H_{28}O_{11}$ .
$C_{23}H_{14}O_7N_2$	Verbindung des Pyrens mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.
$C_{23}H_{26}O_4N_2$	Allobrucin.
$C_{23}H_{26}O_5N_2$	Allobrucinoxyd.
$C_{23}H_{26}O_6N_2$	Brucinperoxyd.
$C_{23}H_{26}O_6N_2$	Allobrucinperoxyd.
$C_{23}H_{28}O_5N_2$	Allobrucinsäure.
$C_{23}H_{28}O_6N_3Cl$	Nitrosaminchlorhydrat der Allobrucinsäure.

**C<sub>24</sub>-Gruppe.**

$C_{24}H_{42}O_8$	Dodekamethylentetracarbonsäureester.
$C_{24}H_{48}O_2$	Carnaubasäure.
$C_{24}H_{24}ON_2$	Additionsverbindungen von Tolidin mit $\alpha$ -Naphthol.
$C_{24}H_{29}O_4N_2J$	Jodmethylat des Allobrucins.

**C<sub>25</sub>-Gruppe.**

$C_{25}H_{20}O_4$	1-Oxyphenylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{50}O_2$	Methylester der Carnaubasäure.
$C_{25}H_{21}O_3N$	1-Anilidobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{15}O_6NS$	Amid aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1-Aminoanthrachinon.

**C<sub>26</sub>-Gruppe.**

$C_{26}H_{12}O_{14}N_8$	Dipikryl-1, 5-diaminoanthrachinon.
$C_{26}H_{16}O_{15}N_4$	Verbindung des Biphenylenoxyds mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.

**C<sub>27</sub>-Gruppe.**

- $C_{27}H_{16}O_6$  Dibenzoyl-*leuxanthon*.  
 $C_{27}H_{20}O_8$  Additionsprodukt der 2-Benzoyl-3, 4-dioxybenzoesäure und Dioxybenzophenon.  
 $C_{27}H_{18}O_{14}N_4$  Verbindung des Fluorens mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.

**C<sub>28</sub>-Gruppe.**

- $C_{28}H_{18}O_{14}N_4$  Verbindung des Phenanthrens mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.  
 $C_{28}H_{22}O_2N_2$  1, 5-Dibenzylaminoanthrachinon.  
 $C_{28}H_{20}O_2N_2Cl_2$  1, 5-Di-*p*-chlorbenzylaminoanthrachinon.

**C<sub>29</sub>-Gruppe.**

- $C_{29}H_{15}O_5N$  Amid aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 2-Aminoanthrachinon.

**C<sub>31</sub>-Gruppe.**

- $C_{31}H_{26}O_{36}$  Pentaacetylscutellarin.

**C<sub>32</sub>-Gruppe.**

- $C_{32}H_{26}O_{14}N_4$  Verbindung des Retens mit 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.  
 $C_{32}H_{28}O_2N_2$  Additionsverbindung von Benzidin mit  $\beta$ -Naphthol.

**C<sub>34</sub>-Gruppe.**

- $C_{34}H_{32}O_2N_2$  Additionsverbindung von Tolidin mit  $\beta$ -Naphthol.  
 $C_{34}H_{32}O_4N_2$  Additionsprodukt von Dianisidin und  $\beta$ -Naphthol.

**C<sub>42</sub>-Gruppe.**

- $C_{42}H_{30}O_4N_2$  Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinon.  
 $C_{42}H_{22}O_{10}N_2S_2$  Amid aus Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid und 1, 5-Diaminoanthrachinon.

**C<sub>44</sub>-Gruppe.**

- $C_{44}H_{82}O_5$  Anhydrid der Phellonsäure.

**C<sub>47</sub>-Gruppe.**

- $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 2H_2O$  Quaternäres Ammoniumbromid  $C_{47}H_{52}N_5O_8Br$ .

## Lutetium und Neoytterbium oder Cassiopeium und Aldebaranium.

Erwiderung auf den Artikel des Herrn Auer v. Welsbach (»Zur Zerlegung des Ytterbiums«. Monatshefte für Chemie, XXX, p. 695; Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1909).

von

G. Urbain.

Seit 1896 verfolge ich ein einheitliches Studium der Ytterbiumerden. Infolge langer fraktionierter Krystallisationen, die ich auf die Gesamtheit der Elemente dieser Gruppe angewandt habe, konnte ich systematisch das Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium und das Ytterbium isolieren.

Nach dem eingeschlagenen Verfahren, welches ich mit allen Einzelheiten im »Journal de Chimie-physique« (Recherches sur les Terres Rares, 2<sup>ième</sup> mémoire, t. IV, p. 31—66; 26. Février 1906) beschrieben habe, habe ich die Fraktionierungen fortgesetzt, um mich auch, nachdem schon der Körper reine Eigenschaften aufwies, über die Konstanz der Spektraleigenschaften und des Atomgewichtes zu vergewissern. Nachdem ich so die Unklarheiten bezüglich des Europiums, Gadoliniums, Terbioms und des Dysprosioms aufgeklärt habe, kam die Reihe an das Ytterbium.

Im Jahre 1905 habe ich schon das Ytterbiumnitrat erhalten (Bull. Soc. ch., t. XXXIII, p. 739, 26. Mai 1905). Die Krystallisationen wurden bis in das Jahr 1907 fortgesetzt. Ich verfügte dazumal nicht mehr über eine genügende Substanzmenge, um die Fraktionierung weiter zu führen. Die Hauptresultate dieser Forschungen über die Elementarnatur des Ytterbiums veröffentlichte ich in einer Notiz am 4. November 1907 in den Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (Un nouvel Élément: Le Lutécium, résultant du dédoublement de l'Ytterbium de Marignac. Comptes Rendus, 4. Novembre 1907). Ich habe in dieser Notiz dargelegt, daß das Atomgewicht des von mir erhaltenen Ytterbiums durchaus nicht konstant sei und ungefähr zwischen 170 und 174 schwanke. Es ist richtig, daß die Fraktionen, welche ein kleineres Atomgewicht zeigten, eine kleine Quantität von Thulium enthielten, aber der Vergleich der Spektren der verschiedenen Fraktionen hatte eine sehr deutliche Spaltung des Ytterbiums von Marignac zum Vorschein gebracht. Ich habe drei verschiedene Arten von Spektren untersucht: Bogenspektren, kondensierte Funkenspektren



und unkondensierte Funkenspektren. Was die ersten zwei anbetrifft, führten die Untersuchungen in das Gebiet des Ultraviolett, bezüglich des letzteren in das des Sichtbaren. Diese drei Methoden haben mir erlaubt, auf Grund der Wellenlängen, zwei Bestandteile des Ytterbiums deutlich zu charakterisieren.

Vor dieser Veröffentlichung kannte man keine Eigenschaften dieser Elemente, folglich waren sie ganz und gar unbekannt. Ich gab demjenigen Bestandteil, der sich in geringerer Menge befand — der, dessen Atomgewicht größer ist — den Namen Lutetium; den Rest des früheren Ytterbiums nannte ich Neoytterbium. Auf diese Weise habe ich dem berühmten Marignac den Vorzug seiner Fundamentalentdeckung reserviert.

Herr Auer v. Welsbach untersuchte seinerseits in natürlicher Folge von früheren Forschungen zur selben Zeit das Ytterbium auf seine Elementarbestandteile hin. Schon 1905<sup>1</sup> gab er an, von der Komplexität dieses Elementes ziemlich überzeugt zu sein, aber er gab keinen spezifischen Charakter seiner Bestandteile an — nicht einmal eine Wellenlänge.

Im Jahre 1906<sup>2</sup> ließ er eine sehr kategorische Notiz erscheinen, in der er anzeigte, daß es ihm gelungen wäre, die Komponenten des Ytterbiums zu trennen, ohne aber dieselben weiter zu charakterisieren. Er veröffentlichte seine diesbezügliche Publikation im Jahre 1907 (Liebig's Annalen, Bd. CCCLI, 1907, p. 464). Aber am 19. Dezember 1907, also 44 Tage nach der Sitzung der Académie des Sciences de Paris, wo ich meine Veröffentlichung machte, 37 Tage nach der Veröffentlichung des Berichtes über die erwähnte Sitzung, 35 Tage nach der anzunehmenden Ankunft dieses Berichtes in Wien, entschloß sich endlich Herr Auer v. Welsbach, seinen Kollegen von der Akademie der Wissenschaften in Wien über die Bestandteile des Ytterbiums, wie sie aus seinen Nachforschungen erfolgten, Mitteilung zu machen.

Diese Resultate wurden teilweise erwähnt in dem Protokoll Nr. XXVII der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie in Wien vom 19. Dezember 1907 (Anzeiger 1907, p. 488), welches lange vor dem Erscheinen der Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse (Bd. CXVI, Abt. IIb), die die endgültigen Ausführungen des Herrn Auer v. Welsbach enthielten und die erst im Mai 1908 erschienen, publiziert wurde.<sup>3</sup>

Als ich aus dem Protokoll der Sitzung vom 19. Dezember 1907 (Anzeiger der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse 1907 Nr. XXVII, p. 488) erfuhr, daß Herr Auer v. Welsbach mit Cassiopeium und Aldebaranum diejenigen Elemente benannte, die ein Atomgewicht für  $Cp = 174.54$  und  $Ad = 172.90$  hatten, so schloß ich daraus, daß sie nichts anderes sein könnten

<sup>1</sup> Anzeiger der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1905, Nr. X.

<sup>2</sup> Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1906, Bd. CXV, Abt. IIb, p. 737.

<sup>3</sup> Zu finden ebenfalls in dem Monatsheft für Chemie im Februar, als dessen Erscheinungsdatum der 21. März 1908 angegeben ist.

als Lutetium und Neoytterbium, und legte dann der Académie des Sciences de Paris am 24. Februar 1908 eine zweite Notiz vor, welche die erste ergänzte.

Unter anderem machte ich besondere Angaben über die Zahlenreihe, welche ich bei der Atomgewichtsbestimmung erhalten habe. Indem ich das Protokoll vom 19. Dezember 1907 der Akademie der Wissenschaften in Wien zitierte, machte ich darauf aufmerksam, daß das Aldebaranium und Cassiopeium des Herrn Auer v. Welsbach wahrscheinlich nach den Atomgewichten zu urteilen, mit dem Lutetium und Neoytterbium identisch wäre. Darauf sagte ich: »Wenn es zutreffend ist, daß wir beide, Herr Auer v. Welsbach und ich, unabhängig voneinander seit mehreren Jahren dieselbe Frage studieren, wie ich dies schon in meiner ersten Notiz bemerkt habe, so ist es nicht minder wahr, daß ich der erste war, welcher die numerischen Resultate angegeben hat, welche die neuen Elemente klar charakterisieren, und zwar nicht nur was ihre Atomgewichte anbetrifft, sondern auch was ihre verschiedenen Spektren anbelangt. Da diese Mitteilung des Herrn Auer v. Welsbach nur die früher veröffentlichten Ergebnisse in einer präziseren Weise bestätigte, wie er es vorher nicht in der Lage war zu tun, war es nicht anständig, neue Namen den schon benannten Elementen Lutetium und Neoytterbium beizulegen«. Dies bezog sich selbstverständlich nur auf das Protokoll, da ja dasselbe vor meiner zweiten Notiz veröffentlicht wurde. Die endgültige Mitteilung der Arbeit des Herrn Auer v. Welsbach erschien erst im Mai 1908<sup>1</sup> (Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse, Bd. CXVI, Abt. II b); dieselbe ist nicht zu verwechseln mit dem Protokoll der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien vom 19. Dezember 1907, das lange vorher bekannt gegeben wurde.

Diese Mitteilung enthielt eine neue Beschreibung — aber viel mehr detailliert als die meinige — des Lutetiums und Neoytterbiums, und zwar unter den Namen Cassiopeium und Aldebaranium. Zum ersten Male gab hier Herr Auer v. Welsbach die Zahlenwerte und Spektraleigenschaften an, auf die er vorher nur unbestimmte Anspielungen machte, viel zu ungenügend, um die wirkliche Priorität zu begründen.

Von 34 Spektralstreifen, die ich dem Lutetium zugeschrieben hatte, fanden sich 30 unter dem Namen Cassiopeium beschriebene Spektren.

Während ich dem Lutetium ein an 174 angrenzendes Atomgewicht zuschrieb, hat Herr Auer v. Welsbach dem Cassiopeium ein Atomgewicht von 174.23 zugeschrieben. Die Identität des Cassiopeiums mit dem Lutetium dürfte demnach nicht zu bezweifeln sein, ebenso wie die des Aldebaraniums mit dem Neoytterbium.

Obwohl Herr Auer v. Welsbach in dieser Mitteilung meine Notiz vom 4. November 1907 nicht zitiert, so hat er doch eine Anspielung darauf gemacht, worauf ich in einem Artikel erwidert habe, welcher auf der ersten Seite der Chemikerzeitung Nr. 62 (1908) zum Abdruck kam.

<sup>1</sup> Oder im März, wenn man das Datum des Erscheinens der Monatshefte zur Grundlage nimmt.

#### IV

In dem Bericht für das Jahr 1909 nahm das Comité International des Poids atomiques — dessen Mitglied ich bin — meine Nomenklatur an, indem es meine Priorität als erwiesen betrachtete.

Nachdem Herr Auer v. Welsbach die erste dieser Publikationen (G. Urbain, Zur Zerlegung des Ytterbiums in seine Komponenten Neoytterbium und Lutetium oder Aldebaranium und Cassiopeium, Chemikerzeitung Nr. 62, 1908) lange ohne Beantwortung und die zweite (F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe und G. Urbain, Rapport du Comité International des poids atomiques pour 1909) ohne Protest gelassen hat, legt er schließlich seinen Artikel: »Zur Zerlegung des Ytterbiums« in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien am 14. Oktober 1909 vor — einen Artikel, der endgültig erst im Januar 1910 veröffentlicht wurde.

In diesem Artikel erwähnt Herr Auer v. Welsbach zuerst die Publikationen, die er bezüglich der Komplexität des Ytterbiums veröffentlicht hat, bevor meine Notiz vom 4. November 1907 erschienen war. Und hier liegt nun das wirkliche Terrain dieser Prioritätsfrage. Herr Auer v. Welsbach hat diese Dokumente in seinem Artikel »in extenso« wiedergegeben. Man kann sich also leicht davon überzeugen, daß er nie vor mir die Komponenten des früheren Ytterbiums charakterisiert hat, und das ist eben das nämliche, was ich in meiner Notiz vom 4. November 1907 gesagt habe.

Da nun an dieser Tatsache nicht zu rütteln ist, bemüht sich Herr Auer v. Welsbach die Sache in andere Bahnen zu leiten.

Er konnte unmöglich die Ehre für sich beanspruchen, der erste gewesen zu sein, welcher die zusammengesetzte Natur des Ytterbiums begründet hat. Das erste Dokument,<sup>1</sup> das Herr Auer v. Welsbach am Schlusse seines Artikels wiedergibt, erwähnt, daß die Herren Exner und Haschek schon 1899 Argumente betreffs der Komplexität des Marignac'schen Elementes gegeben haben. Diese Argumente (Exner und Haschek: »Über die ultravioletten Funkenspektren der Elemente. XVII. Mitteilung«. Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. CVIII, Abt. II a, 1899, p. 1143) sind, was die Spektraleigenschaften anbetrifft, unvergleichlich viel präziser als die, welche Herr Auer v. Welsbach später gelten ließ. Doch ist es klar, daß Herr Auer v. Welsbach dieser Priorität keinen reellen Wert beimißt, da er ja nicht für die zwei Autoren, sondern für sich die Ehre der Entdeckung beansprucht.

Herr Auer v. Welsbach bemüht sich nun festzustellen, daß er als erster das Ytterbium in seine Komponenten zerlegt hat. Da er aber keinen schlagenden Beweis dafür angegeben und ich derjenige war, welcher die spezifischen Eigenschaften der neuen Elemente angegeben hat, verschanzt er sich hinter die mündlichen Angaben, die er oder seine Assistenten irgend jemandem gegeben haben sollen, der so indiskret war, von ihnen die Angabe der Zahlenwerte auszuforschen, bevor er sie in seiner offiziellen Anzeige in der Akademie

---

<sup>1</sup> Anzeiger der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1905, Nr. X.



der Wissenschaften in Wien veröffentlicht hatte.<sup>1</sup> Die Kritik, die Herr Auer v. Welsbach an meiner Arbeit übt, hat gar keine Beziehung auf die Frage der Priorität. Die Kritik berührt nur minderwertige Punkte, da ja die Identität seiner Körper mit den meinigen keinem Zweifel unterliegt.

Es bleibt also von dem Artikel des Herrn Auer v. Welsbach nichts mehr übrig als Betrachtungen, die zu verstehen mir schwer fallen, es sei denn, daß er so weit geht, mich eines bloßen Abschreibens zu beschuldigen.

Auf eine solche Beschuldigung könnte ich nur dann antworten, wenn sie präzisiert wäre. Und es wäre in der Tat des Herrn Auer v. Welsbach unwürdig, gegen einen Kollegen eine solche Beschuldigung auszusprechen und dazu in einer zweideutigen Form; ebenso wäre es aber meiner unwürdig, den Betrachtungen des Herrn Auer v. Welsbach einen Sinn zu unterlegen, den er denselben vielleicht gar nicht hat geben wollen.

Wie dem sein mag, was dürfte wohl ein Passus, wie der folgende bedeuten: »Nur kurz erwähnen möchte ich, daß ihm in seiner zweiten Arbeit, die im Februar 1908 der Akademie in Paris überreicht worden ist, bei Besprechung meiner oben zitierten Arbeit, die übrigens erst im Mai 1908 zur Ausgabe gelangte, das Malheur passiert ist, nicht nur die von mir gefundenen Atomgewichte teilweise unrichtig anzugeben, sondern auch zu behaupten, daß ich mich begnügt hätte zu sagen, daß Unterschiede in ihren Spektren (der Ytterbiumelemente) beständen, die ich aber nicht angegeben hätte.«

Ich habe die Protokolle der Sitzungen der Akademie der Wissenschaften in Wien vor mir (Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 19. Dezember 1907), so wie ich sie damals hatte, als ich dieselben in meiner Februarnotiz zitierte. Ich finde da keine Längenangabe der Wellen der neuen Elemente, wohl aber sehe ich die Angabe der Atomgewichte, so wie ich sie zitiert habe, wobei ich jedoch die zweite Dezimalstelle wegließ.

Wenn sich nun Herr Auer v. Welsbach darüber beklagt, daß diese Zahlen nicht exakt sind, so bin ich gewiß nicht derjenige, den er dafür haftbar machen könnte.

In der ersten Publikation lesen wir:  $C_p = 174 \cdot 54$ , in der zweiten:  $174 \cdot 23$ . Diese letztere Zahl war das Mittel von drei Zahlen, von denen die höchste als  $174 \cdot 25$  angegeben war.

Dieses Protokoll (Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 19. Dezember 1907) findet man nicht unter den Dokumenten, die als Annexe zum Artikel des Herrn Auer v. Welsbach gehören, und doch ist es von größter Wichtigkeit, um die gegenwärtige Haltung des Herrn Auer v. Welsbach zu beurteilen.

Ich kann nicht vermuten, daß Herr Auer v. Welsbach absichtlich dieses Protokoll nicht angeführt hat, aber es ist wirklich schwer anzunehmen, daß Herr Auer v. Welsbach, Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien, nicht wußte, daß diese Akademie ihre Protokolle (Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse) lange vor dem Erscheinen der Original-

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1906, Bd. CXV, Abt. II b, p. 737.

arbeiten »in extenso« veröffentlicht, die in ihren Sitzungen vorgelesen werden und die dann in den »Sitzungsberichten« oder in den »Monatsheften für Chemie« abgedruckt werden.

Nun ist an Herrn Auer v. Welsbach die Reihe, sich darüber zu äußern, ob er wünscht, daß ich ihm auf diesem Terrain folge, da ja, abgesehen von diesen letzten Zweifeln, meine Priorität nicht bestritten werden kann.







*Chem. Lit.*

GENERAL LIBRARY,  
UNIV. OF MICH.,  
FEB 1 1911

MONATSHEFTE  
FÜR  
**C H E M I E**  
UND  
VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

---

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN  
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

XXXI. BAND. X. HEFT.

DEZEMBER 1910.

(AUSGEGEBEN AM 30. DEZEMBER 1910.)

---

WIEN, 1910.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

---

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## INHALT.

	Seite
<b>Auer v. Welsbach C.</b> , Mitteilungen der Radium-Kommission der kais. Akad. der Wissenschaften. VI. Über die chemische Untersuchung der Actinium enthaltenden Rückstände der Radiumgewinnung. (I. Teil) . . . . .	1159
<b>Richards Th. W.</b> und <b>Hönigschmid O.</b> , Revision des Atomgewichtes des Calciums. I. Die Analyse des Calciumbromids . . . . .	1203
<b>Meyer H.</b> und <b>Eckert A.</b> , Über das fette Öl und das Wachs der Kaffeebohnen . . . . .	1227
<b>Wegscheider R.</b> , <b>Perndanner H. F.</b> und <b>Auspitzer O.</b> , Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIII. Abhandlung: Über Trimellithsäure . . . . .	1253
<b>Murmann E.</b> , Über einige Derivate des $\alpha$ -Phenylchinolins. II . . . . .	1303

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Richards Th. W.** und **Hönigschmid O.**, Revision des Atomgewichtes des Calciums. II. Analyse des Calciumchlorids.
- Stoklasa J.** und **Zdobnický W.**, Photochemische Synthese der Kohlenhydrate aus Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, in Abwesenheit von Chlorophyll.
- Butscher E.**, Über substituierte Rhodanine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern. (XI. Mitteilung.)
- Jolles A.**, Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Saccharose neben anderen Zuckerarten. (Vorläufige Mitteilung.)
- Donau J.**, Über ein Filterschälchen zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 5 Textfiguren.)
- Pilch F.**, Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. (Mit 2 Textfiguren.)
- Komnenos T.**, Über die Alkylvertretbarkeit in den Säureestern.
- Simon M.**, Über das Balanophorin. (I. Mitteilung.)
- Murmann E.**, Über die Trennung von Kalk und Magnesia.

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften«, dessen Umfang ungefähr 50 Bogen beträgt,



ist 14 K — 14 M. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumerierte bei dem akademischen Buchhändler Alfred Hölder in Wien (siehe Rückseite) und bei allen andern Buchhandlungen.

---

Die **Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885**, sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. X ist von der genannten Firma direkt zum Preise von 200 M zu beziehen.

---

Zu den **Bänden I bis X (Jahrgänge 1880 bis 1889) und XI bis XXII (Jahrgänge 1890 bis 1899)** ist je ein Generalregister im akademischen Buchhandel zum Preise von 3 K 60 h — 3 M 60 pf, beziehungsweise 7 K — 7 M zu beziehen.

---

### **Zur Beachtung für Abnehmer im Auslande.**

Der größte Teil der in den österreichischen Laboratorien ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen wird in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften publiziert.

Der Umfang sowie die Zusammenstellung dieser Berichte verhindern ein rasches Erscheinen derselben und erschweren zugleich ihre Verbreitung. Die daraus erwachsenden Übelstände machen sich besonders auf dem Gebiete der Chemie, auf welchem sich gegenwärtig eine außerordentlich hastige Produktion entwickelt, fühlbar. Denselben zu begegnen, liegt ebenso im Interesse der Autoren als in jenem aller übrigen Fachgenossen, welche in ihren Arbeiten häufig dadurch behindert werden, daß die Resultate anderwärts gemachter Untersuchungen schon angezeigt, im Detail aber noch nicht veröffentlicht worden sind.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat deshalb beschlossen, die in ihre Sitzungsberichte aufgenommenen Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Fächer noch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herauszugeben.

Dadurch gelangen diese Abhandlungen nicht nur sehr schnell zur Publikation, sondern werden auch den Fachmännern leichter zugänglich gemacht.

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang, dessen Umfang ungefähr 50 bis 60 Druckbogen beträgt, ist 14 M, mit Postversendung nach Deutschland 16 M, nach den Weltpostvereinsstaaten 17 M.

Jeden Monat, mit Ausnahme von September und Oktober, erscheint ein Heft, im ganzen also 10 Hefte, welche einen Jahrgang oder Band bilden.

**Alfred Hölder,**

k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler,  
Buchhändler der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften,  
Wien. I., Rothenurmstraße 13.



BOUND IN LIBRARY  
SEP 9 1911

